

128



SYTYKE 15

JUKKA PUUSTINEN

RAVINTEIDEN KÄYTÖN OPTIMOINTI METSÄTEOLLISUUDEN AKTIIVILIETELAITOKSISSA

SYTYKE 3

REINO LAMMI & KAUKO PAKARINEN

TYPPIRAVINNELISÄYKSEN VAIKUTUS SELLUTEHTAAN AKTIIVILIETELAITOKSEN TOIMINTAAN

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUS
SYTYKE-ohjelma
Helsinki 1993

128

S Y T Y K E 1 5

JUKKA PUUSTINEN

**RAVINTEIDEN KÄYTÖN OPTIMOINTI
METSÄTEOLLISUUDEN AKTIIVILIETELAITOKSISSA**

S Y T Y K E 3

REINO LAMMI & KAUKO PAKARINEN

**TYPPIRAVINNELISÄYKSEN VAIKUTUS
SELLUTEHTAAN AKTIIVILIETELAITOKSEN TOIMINTAAN**

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUS
SYTYKE-ohjelma
Helsinki 1993

Etukannen kuva: Aktiivilietelaitos, Yhtyneet paperitehtaat Oy, Simpele
Kuva: Jukka Puustinen

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota
vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset:
Painatuskeskus Oy, PL 516, 00101 Helsinki
puh. (90) 56 601/julkaisutilaukset

ISBN 951-47-6883-3
ISSN 0786-9592

HELSINKI 1993

RAVINTEIDEN KÄYTÖN OPTIMOINTI METSÄTEOLLISUUDEN AKTIIVILIETELAITOKSISSA

Jukka Puustinen

Vesi- ja ympäristöhallitus, PL 250, SF-00101 Helsinki, Finland

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
Marraskuu 1992

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)
Jukka Puustinen, vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Ravinteiden käytön optimointi metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksissa

Julkaisun laji

Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispyvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena on ollut parantaa typen ja fosforin hallintaa aktiivilietelaitoksissa. Tutkimuksessa on tehty lietteillä laboratoriotestejä ja selvitetty ravinteiden määrää ja muuntelua aktiivilietesysteemeissä. Tulosten pohjalta on haettu sellaisia ohjauskeinoja, joilla typen ja fosforin pitoisuudet lähteissä vesissä saadaan mahdollisimman alhaisiksi puhdistustuloksen pysyessä kaikilta osin hyvänä.

Ravinteiden hallinnassa ja käytön optimoinnissa voidaan soveltaa yksinkertaisia periaatteita. Ne perustuvat ravinteiden annostelun säätöön systeemin todellisten tarpeiden mukaisesti. Lisäravinteiden käyttö minimoidaan samalla. Aikaisemmin on annostelu yleensä tehty kaavamaisesti jätevesien kokonaisravinteiden ja puhdistamon toiminnalle optimiksi oletetun BOD(COD):N:P suhteen mukaan. Ravinnesyöttöjen säätö systeemin tarpeiden mukaan toteutetaan käyttökelpoisia ravinteita seuraten. Niiden määrät puhdistamolta lähteissä vesissä pidetään mahdollisimman pieninä. Analyysit tehdään puhdistamokohtaisesti määrittämällä mikrobeille helppokäyttöisimpien liukoisten yhdisteiden, ammonium-tyyppi ja fosfaatti-fosfori, pitoisuudet päivittäin aktiivilietesysteemin lopusta. Nämä analyysit voidaan tehdä nopeasti ja riittävän luotettavasti myös kenttämittareilla. Ravinneannostelu pidetään niin pienenä, että ammoniumia ja fosfaattia jää puhdistettuun veteen mahdollisimman vähän. Pyritään mineraaliravinteiden nollapäästöihin. Annostelu suhteutetaan lisäksi puhdistamon kuormitukseen, esim. tehtaalta tulevan veden COD-arvoihin. Niillä tehtailla, joilla ravinteita tulee tehdasvesien mukana jatkuvasti yli aktiivilietesysteemin tarpeen (vaikka hiemankin), on optimointi toteutettava puuttamalla jäteveden laatuun jo ennen puhdistamoa.

Mineraaliravinteiden seuranta ja sen mukainen lisäravinteiden syötön ohjaus, myös kuormitusvaihtelut huomioon ottaen, muodostavat ensivaiheen toimet ravinteiden käyttöä optimoitaessa. Kokemukset eri tehtailla ovat hyviä. Annosteluja optimoitaessa on paljastunut myös muita sellaisia tekijöitä, kuten satunnaispäästöt ja laitteistojen puutteellinen toiminta, joilla on merkitystä laitosten ajolle. Taso, joka neitseellistä massaa valmistavilla tehtailla on alimmillaan ja pysyvästi saavutettu on fosforille alle 0,5 mg P/l ja typelle 2...3 mg N/l. Fosforipäästöt ovat yleensä pienempiä paperitehtailla ja tyypipäästöt vastaavasti sellutehtailla. Ravinteita optimoitaessa on eräissä tapauksissa havaittu, että typpi, jota tulee puhdistamoille myös kompleksinmuodostajien mukana, muodostaa huonosti hajoavina yhdisteinään merkittävän osan joidenkin tehtaiden jätevesien tyypipäästöistä. Tästä eteenpäin, puhdistamojen ajotapojen tarkentuessa, olisikin selvitettävä mikä merkitys kompleksinmuodostajilla on jätevesien käsittelylle jatkossa. Kompleksinmuodostajien ja muiden lisäaineiden käyttö lisääntyy happikemikaalivalkaisujen myötä. Samoin puhdistamojen hoidossa on aiheellista alkaa varautua lähitulevaisuuden muuttuviin tuotanto- ja prosessiolosuhteisiin.

Asiasanat (avainsanat)

Massa- ja paperiteollisuus, jätevedenkäsittely, aktiivilietemenetelmät, ravinteet, typpi, fosfori, optimointi

Muut tiedot

Suomen metsäteollisuuden ympäristönsuojelun tutkimus- ja kehittämisohjelma, SYTYKE-ohjelma -
Projekti 15

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja -
sarja A 128

ISBN

951-47-6883-3

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 3-43

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy
PL 516, 00101 HELSINKI

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 HELSINKI

Utgivare
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum
November 1992

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)
Jukka Puustinen, vatten- och miljöstyrelsen

Publikation (även den finska titeln)
Optimering av användningen av närsalter i skogsindustrins aktivslamanläggningar

Typ av publikation
Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

Referat

Syftet med projektet har varit att förbättra närsaltkontrollen i aktivslamanläggningar. Laboratorieexperiment har gjorts med slam och närsalternas mängd och omvandling i aktivslamsystemet har undersökts. Sådana styrmedel har eftersträfvats med vilka kväve- och fosforhalterna i det utgående vattnet kan minimeras samtidigt som reningsresultatet till alla delar förblir gott.

Enligt undersökningen kan man vid optimering av kontrollen och användningen av närsalter tillämpa enkla principer. De grundar sig på reglering av närsaltinmatningen i enlighet med systemets verkliga krav. På samma gång minimeras användningen av tilläggsnärsalter. Tidigare har tillsatsen av närsalter vanligen gjorts rutinmässigt i enlighet med ett antagande om ett för reningsverket optimalt förhållande mellan BOD(COD):N:P.

Regleringen av närsaltinmatningen i enlighet med systemets behov baserar sig på en uppföljning av de användbara närsalterna. Halterna av dem hålls på en så låg nivå som möjligt i det från reningsverket utgående vattnet. Analyserna görs separat för varje reningsverk genom att bestämma halterna av de lösliga föreningar d v s ammoniumkväve och fosfatfosfor, som är lättillgängliga för mikroberna, dagligen i aktivslamsystemets lufningbassängs slutända eller i eftersedimenteringen. Dessa analyser kan göras snabbt och tillräckligt tillförlitligt med hjälp av mätare för fältundersökningar. Närsaltdoseringen hålls på en så låg nivå, att så lite ammonium och fosfat som möjligt finns kvar efter reningen i vattnet. Nollutsläpp av mineralnärsalter eftersträvas. Vid doseringen beaktas dessutom reningsverkets belastning, t ex det inkommande vattnets COD-halter. På de fabriker där de inkommande närsaltmängderna – fastän de är små – överskrider aktivslamsystemets behov, bör optimeringen ske genom att påverka avloppsvattnets kvalitet före reningsverket.

Uppföljning av mineralnärsalterna och reglering av tilläggsnärsalternas inmatning, beaktande även belastningsvariationerna utgör de första åtgärderna vid optimering av närsaltsanvändningen. Erfarenheter av olika fabriker är goda. Förbrukningen av tilläggskemikalier har kunnat minskas och närsalthalterna i det utgående vattnet har minskat. De fabriker som inte använder returfiber vid massaproduktionen har i bästa fall kunnat uppnå en fosforhalt under 0,5 mg/l och en kvävehalt omkring 2–3 mg/l. Fosforutsläppen är i allmänhet mindre på pappersfabriker och kväveutsläppen mindre på cellulosafabriker. I ovan anförda halter ingår naturligtvis inte längre mineralnärsalter.

Satsningen på en optimering av närsalterna har i vissa fall uppdagat att kväve som ingår i koplexbildare, som ju är svårnedbrytbara föreningar, utgör en betydande del av vissa fabrikers kväveutsläpp. Framöver i takt med att reningsverkens reglermetoder blir exaktare borde man utreda vilken betydelse koplexbildarna har och kommer att ha för avloppsvattenbehandlingen. Användningen av koplexbildare och andra tilläggsämnen ökar då man övergår till mera syrekemikalier vid blekningen. Det är också skäl att vid skötseln av reningsverken bereda sig på förändrade produktions- och processituationer.

Sakord (nyckelord)

Massa- och pappersindustri, avloppsvattenbehandling, aktivslammetoder, närsalter, kväve, fosfor, optimering

Övriga uppgifter

Forsknings- och utvecklingsprogram för miljövården inom Finlands skogsindustri, SYTYKE-programmet – Projekt 15

Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer – serie A 128

ISBN

951-47-6883-3

ISSN

0786-9592

Sidantal

S. 3-43

Språk

Finska

Pris

Sekretessgrad

Offentlig

Distribution

Tryckericentralen Ab
PB 516, SF-00101 HELSINGFORS, FINLAND

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen
PB 250, SF-00101 HELSINGFORS, FINLAND

Published by
National Board of Waters and the Environment

Date of publication
November 1992

Author(s)
Jukka Puustinen, National Board of Waters and the Environment

Title of publication
Optimization of the nutrient use in the activated-sludge plants of pulp and paper mills

Type of publication
Research report

Commissioned by

Parts of publication

Abstract

The main aim of the project has been to improve the command of nitrogen and phosphorus in the activated-sludge treatment plants of the pulp and paper industry. Experiments with sludges have been carried out in the laboratory and quantities and transformations of nutrients in the activated sludge systems have been determined. Ways of running the plants have been sought such that nitrogen and phosphorus discharges are kept as low as possible without compromising other treatment parameters.

The principle for the optimization of the nutrients is to take account the precise need for nutrients to build up biomass. In practice it means that additions are also minimized. So far, feeding of nutrients (N + P) has been done according to the BOD(COD):N:P ratio which is assumed to be optimal for the treatment process.

Dosing according to need is based on the monitoring of the mineral nutrients. Concentrations in the effluents are kept as low as possible. Analysis is carried out by measuring ammonium-N and phosphate-P daily at the end of aeration basin or secondary sedimentation basin. The measurements can be done quickly and reliably enough by portable meters, too. Dosing rates have to be so low as to keep the residual ammonium and phosphate to a minimum. The aim is to have zero discharges of inorganic nutrients. Dosing has also to be proportional to loading, e.g. influent COD values.

Experiences on the optimizing means outlined above are good at the mills. Nutrient additions and discharges have been reduced. Better control on nutrients not only leads to lower discharges but reveals other variables meaningful in the running of plants e.g. occasional discharges and malfunction of equipments. The lowest state of concentrations reached in effluents from mills producing virgin pulp are 0,5 mg/l for phosphorus and 2...3 mg/l for nitrogen. Generally phosphorus discharges are smaller in paper mills and nitrogen discharges in pulp mills.

In the near future the use of complexing agents (contain nitrogen) and other additives will grow with the increasing number of chlorine-free pulping processes. One should examine their effect on treatment systems. On the other hand, in the running of plants, one should also prepare for changes in production, especially the closing of water circulations which will alter the quality of waste water.

Keywords

Pulp and paper industry, waste water treatment, activated sludge, nutrients, nitrogen, phosphorus, optimization

Other information

SYTYKE, The Environmental Research and Development Programme for the Finnish Forest Industry - Project 15

Series (key title and no.)
Publications of the Water and Environment
Administration - series A 128

ISBN
951-47-6883-3

ISSN
0786-9592

Pages
P. 3-43

Language
Finnish

Price

Confidentiality
Public

Distributed by
Painatuskeskus Oy
P.O.Box 516, SF-00101 HELSINKI, FINLAND

Publisher
National Board of Waters and the Environment
P.O.Box 250, SF-00101 HELSINKI, FINLAND

Veröffentlicht von
Zentralamt für Gewässer und Umwelt

Erscheinungsdatum
November 1992

Autor(en)
Jukka Puustinen, Zentralamt für Gewässer und Umwelt

Titel der Publikation
Optimierung der Nährstoffnutzung in Kläranlagen der Papier- und Zellstoffindustrie

Art der Publikation
Untersuchungsbericht

Auftraggeber

Gründungsdatum des Organs

Teile der Publikation

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Untersuchung war die Verbesserung der Stickstoff- und Phosphatsteuerung in Aktivschlammklär-anlagen der Papier- und Zellstoffindustrie. Der Nährstoffgehalt des Abwassers und dessen Schwankungen wurden mittels Laboruntersuchungen bestimmt und aufgrund der Ergebnisse Steuerungsmechanismen gesucht, durch die die Stickstoff- und Phosphatgehalte im Ablauf minimiert werden konnten, ohne die Gesamtklärlleistung zu vermindern.

Die Nährstoffsteuerung und -optimierung beruht in der Praxis auf der recht einfachen Grundidee, dass die nötige Zugabe von Nährstoffen sich direkt nach dem Bedarf des Aktivschlammprozesses richtet und sie nicht, wie früher oft üblich, mittels einer generellen Bedarfsrechnung aufgrund des Nährstoffgesamtgehaltes sowie einem angenommenen optimalen BSB(CSB):N:P-Verhältnis bestimmt wird. Gleichzeitig lässt sich der Verbrauch von Zusatznährstoffen minimieren.

Die Regelung der Nährstoffzugabe aufgrund des realen Systembedarfs basiert auf der Ermittlung geeigneter Nährstoffparameter im Ablauf der jeweiligen Kläranlage mit dem Ziel, diese Parameter möglichst gering zu halten. Als geeignete Parameter lassen sich die für Mikroben leicht zugänglichen löslichen Verbindungen Ammoniumstickstoff und Phosphatphosphor verwenden. Die Messungen erfolgen täglich im Ablauf der Kläranlage und lassen sich für diese Parameter schnell und mit ausreichender Genauigkeit auch durch Feldmessgeräten bestimmen. Die Nährstoffzugabe wird so geregelt, dass die gemessenen Stickstoff- und Phosphatparameter minimiert werden. Gleichzeitig wird die Nährstoffzugabe durch die Kläranlagenbelastung korrigiert, die z.B. als CSB gemessen werden kann. In Anlagen, in denen der Nährstoffgehalt im Zulauf dauernd über dem Bedarf des Aktivschlammsystemes liegt, muss die Optimierung der Ablaufwasserqualität schon vor der Kläranlage durch Änderungen im eigentlichen Produktionsprozess beginnen.

Die Messung des mineralischen Nährstoffgehaltes mit nachfolgender Steuerung der Nährstoffzugabe unter Berücksichtigung der Belastungsverhältnisse der Kläranlage bilden die erste Phase der Nährstoffnutzungsoptimierung. Die in verschiedenen Werkskläranlagen gesammelten Erfahrungen sind erfolgsversprechend. Gleichzeitig haben sich während des Optimierungsprozesses weitere die Klärlleistung beeinflussende Faktoren wie gelegentliche Überschreitung der normalen Schadstoff- oder Nährstoffkonzentrationen und fehlerhaftes Funktionieren einzelner Teilprozesse bemerkbar gemacht. Die niedrigsten dauernd erreichten Nährstoffgehalte im Ablauf der Kläranlage lagen bei Primärmaterial verwendenden Werken bei unter 0,5 mg P/l und bei 2...3 mg N/l. Im allgemeinen lagen die Phosphatgehalte niedriger in Papierfabriken und entsprechend die Stickstoffgehalte in Zellstofffabriken.

Während des Optimierungsprozesses stellte sich heraus, dass in einigen Kläranlagen der über Komplexverbindungen eingetragene Stickstoff mit seinen schlecht abbaubaren Verbindungen einen erheblichen Teil der Stickstoffbelastung im Ablauf ausmacht. Mit zunehmend genauer werdender Steuerung des Klärprozesses bleibt festzustellen, welchen Einfluss Komplexbildner auf den Klärprozess haben, da ihr Gebrauch mit steigender Verwendung der Ozon- und Wasserstoffperoxidbleichung zunimmt. Derartige Änderungen der Produktionsverfahren müssen flexibel in der Steuerung des Klärprozesses berücksichtigt werden.

Stichwörter

Zellstoff- und Papierindustrie, Abwasserbehandlung, Aktivschlamm, Nährstoffe, Stickstoff, Phosphor, Optimierung

Sonstige Angaben

SYTYKE, das Umweltforschungs- und Entwicklungsprogramm der finnischen Holzindustrie - Projekt 15

Name und Nummer der Serie ISBN
Publikationen der Verwaltung für Gewässer und Umwelt - Serie A 128

ISSN
951-47-6883-3 0786-9592

Seitenzahl
S. 3-43

Sprache
Finnische

Preis

Vertraulichkeit
Öffentlich

Vertrieb
Painatuskeskus Oy
Postfach 516, SF-00101 HELSINKI, FINNLAND

Verleger
Zentralamt für Gewässer und Umwelt
Postfach 250, SF-00101 HELSINKI, FINNLAND

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	11
2	TUTKIMUKSEN TOTEUTUS.....	11
3	TUTKIMUSMENETELMÄT.....	12
3.1	Fosforin sitoutuminen aktiivilietteeseen.....	12
3.2	Aktiivilietteen nitrifikaatiopotentiaali.....	13
3.3	Fysikaalis-kemialliset analyysit.....	14
4	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	14
4.1	Fosfori.....	14
4.1.1	Aktiivilietteiden kyky sitoa fosforia.....	15
4.1.1.1	Paperitehdas 1.....	15
4.1.1.2	Sellutehdas 1.....	17
4.1.1.3	Aktiivilietteiden fosforinsidontakyvyn vaihtelu tehtaittain.....	17
4.1.2	Fosforitutkimuksen tuloksista yleensä.....	18
4.2	Typpi.....	19
4.2.1	Analytiikka.....	19
4.2.2	Puhdistamojen typpipäästöt.....	21
4.2.3	Typpi tehdas- ja puhdistamovesissä.....	22
4.2.3.1	Sellutehdas 1.....	22
4.2.3.2	Paperitehdas 2.....	23
4.2.4	Typen muuntelu puhdistamosysteemissä.....	24
4.2.5	Aktiivilietteen sisältämä typpi ja sen muutokset.....	26
4.2.6	Tiivistetyn biolietteen kierrätys ja sen vaikutus ravinnetaseisiin.....	27
4.2.7	Kompleksinmuodostajat.....	28
4.2.8	Muu typpi.....	30
4.2.9	Typpitaseet aktiivilietelaitoksella.....	30
4.2.10	Nitrifikaatio.....	32
5	JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO.....	33
5.1	Ravinteiden optimointi ja hallinta.....	33
5.1.1	Fosfori.....	33
5.1.2	Typpi.....	34
5.1.3	Ravinteiden ohjauksen sitominen toisiinsa.....	35
6	HUOMIOITA JA POHDINTOJA RAVINTEISTA JA PUHDISTAMON HOIDOSTA.....	35
6.1	Ravinteiden annostelutapojen vaikutus ravinteiden muunteluun.....	36
6.2	Lisätypen ja -fosforin annostelu ja kulutus.....	37
6.3	Tarvitaanko erillistä typenpoistoa?.....	38
6.4	Kompleksinmuodostajat.....	38
6.5	Aktiivilietteen varastotyyppi.....	39
6.6	Lopuksi.....	40

KIRJALLISUUS.....	40
Liite 1. Tehdas- ja puhdistamokuvaukset.....	42
Liite 2. Ravinteiden keskimääräiset pitoisuudet tutkittujen sellu- ja paperitehtaiden jätevesissä.....	43

1 JOHDANTO

Suomen metsäteollisuuden tutkimus- ja kehittämisohjelman, SYTYKE-ohjelman projekti 15 (SUBFONI-projekti) on vuosina 1991-1992 tutkinut paperi- ja selluteollisuuden aktiivilietelaitosten ravinteiden hallintaa. Projekti perustettiin metsäteollisuuden esittämien tutkimusaloitteiden ja SYTYKE 1 projektissa (FONI-projekti) vuoden 1990 aikana syntyneiden ideoiden ja tutkimustarpeiden pohjalta. SYTYKE 15:n lähtökohta on ollut konsultoiva ja puhdistamokohtainen ravinneongelmien ratkaiseminen. SYTYKE 1 projekti on tutkinut, SYTYKE 15 projektin puhdistamokohtaisesta lähestymistavasta poiketen, ravinteiden muuntelun mikrobiologisia perusteita aktiivilietteissä.

SYTYKE 15 projektia ovat rahoittaneet Enso Publication Papers Oy Ltd Summa, Kymene Oy, Metsä-Serla Oy, Myllykoski Oy, Nokian Paperi Oy, Sunila Oy, Veitsiluoto Oy ja Yhtyneet Paperitehtaat Oy. Näiden edustajat yhdessä SYTYKE-ohjelman, vesi- ja ympäristöhallituksen ja Nesslingin säätiön edustajien kanssa ovat muodostaneet projektin tukiryhmän. Projektissa on työskennellyt yksi tutkija ja yksi tutkimusavustaja. Lisäksi projektissa on v. 1992 työskennellyt yksi työllistämisvaroin palkattu diplomi-insinööri. Projektin käytännön kokeet on valtaosin tehty vesi- ja ympäristöhallituksen Hakuninmaan tutkimustiloissa. Tutkimus kohdistui pääasiassa muutamiin puhdistamoihin, joista saatiin yleispätevää tietoa. Kohteet sovittiin tukiryhmän kokouksissa. Monilla puhdistamoilla tehtiin kartoittavaa tutkimusta. Ajallisesti tutkimus jakautui niin, että vuonna 1991 keskityttiin fosforiin ja vuonna 1992 typpeen. Vuoden 1991 tutkimuksesta valmistui erillinen raportti. Sen tiedot sisältyvät myös SYTYKE 15:n raporttiin.

Työn tavoitteena on ollut parantaa typen ja fosforin hallintaa aktiivilietelaitoksilla. On selvitetty fosforin ja typen eri yhdisteiden määriä puhdistuksen eri vaiheissa ja tehty laboratoriokokeita. Kokeiden pohjalta on saatu käsitys ravinteiden muuntelusta aktiivilietesysteemeissä. Tähän perustuen on haettu ohjauskeinoja, joilla typen ja fosforin pitoisuudet lähteissä vesissä saadaan mahdollisimman alhaisiksi puhdistustuloksen pysyessä kaikilta osin hyvänä.

2 TUTKIMUKSEN TOTEUTUS

Metsäteollisuuden jätevedet ovat biologisen puhdistuksen kannalta vähäravinteisia. Useimmilla puhdistamoilla lisätään sekä typpeä että fosforia. Annostelulla pyritään korvaamaan se osa ravinteita, joka biolietteen tehokkaan muodostumisen eli BOD:n poiston kannalta puuttuu. Määrät on arvioitu jäteveden BOD(COD):N:P-arvon ja biologiselle puhdistukselle tarpeelliseksi oletetun BOD:N:P-arvon avulla. Ohjearvoina jälkimmäiselle on pidetty 100:3-5:0,6-1. Annostelua on tavallisimmin säädetty kuormitusmuutosten sekä lähtevän veden ravinteiden kokonaispitoisuuksien mukaan. Määräsuhteannostelu on taannut sen, että ravinteita on yleensä ollut riittävästi. Systeemin hallittu ravinneohjaus edellyttää kuitenkin, että prosessin todelliset, vähimmäisravinnetarpeet tunnetaan ja otetaan huomioon. Tämä tarkoittaa kokonaisravinteita pitemmälle menevää analytiikkaa ja lisäksi ajotilanteiden reaaliaikaista seurantaa.

Tutkimus aloitettiin vuonna 1991 kiinnittämällä päähuomio fosforiin, koska useilla tehtailla olivat fosforin lupaehdot tuolloin kiristymässä. Ensisijaisena koepaikkana oli erään paperitehtaan aktiivilietelaitos, jonka erityisongelmana olivat olleet äkilliset ja yllättävät liukoisen fosforin päästöt. Näille ei tehtaan oman seurannan mukaan ollut löytynyt yksiselitteistä syytä. Projektissa tutkittiin aktiivilietteen fosforisidontakykyä ja sen vaihtelua puhdistamon erilaisissa ajotilanteissa. Sidontakyvyn seuraamiseksi kehitettiin yksinkertainen menetelmä, jota jatkossa sovellettiin myös muilla puhdistamoilla. Sidontakyvyn ja jätevesien ravinnemääritysten avulla selvitettiin syitä fosforipäästöjen vaihtelulle.

Fosforitutkimusten lisäksi selvitettiin vuonna 1991 myös aktiivilietteiden nitrifiointikykyä. Kokeilla pyrittiin esiselvityksen omaisesti hahmottamaan typpiravinteiden muutoksia puhdistamoilla. Nitrifikaatiotulokset palvelivat samalla SYTYKE 1 projektin mikrobiologista tutkimusta.

Typpitutkimuksen (vuosi 1992) johtolankana oli alussa pyrkiä selvittämään typen tärkeimpiä jakeita puhdistamokohtaisesti, ja muovata kuvaa typen muuntelusta ja päästöpitaisuuksiin vaikuttavista tekijöistä. Määritettiin kokonaistyyppiä, liukoista kokonaistyyppiä, ureaa, ammoniumia ja nitraattia. Kolmen jälkimmäisen pitoisuudet analysoitiin myös kenttämittarilla. Kenttämenetelmillä pyrittiin tehdaskäyntien yhteydessä nopeaan analyysiin puhdistamojen sen hetkisestä ravinnetilanteesta. Samalla täydennettiin aikaisempien, kenttämittareiden soveltuvuutta selvittäneiden tutkimusten tuloksia.

Tehtaat osallistuivat kokeisiin tekemällä ravinnemäärityksiä tiettyinä yhdessä sovittuina ajanjaksoina. Näin saatiin usealta puhdistamolta kattava tietoaaineisto ja pystyttiin vertailemaan eri laboratorioiden analyysituloksia.

Typpianalytiikan selkeytymättömyyden vuoksi tutkimuksessa on jouduttu tarkistamaan jo käytössä olevia menetelmiä sekä työn edetessä kehittämään myös metsäteollisuuden jätevesille soveltuvia Suomessa aivan uusia menetelmiä (mm. kompleksinmuodostajien määrittäminen).

SYTYKE 15 projekti on työskennellyt tiiviisti yhdessä SYTYKE 1 projektin, vesi- ja ympäristöhallinnon tutkijoiden ja teollisuuden edustajien kanssa.

3 TUTKIMUSMENETELMÄT

3.1 Fosforin sitoutuminen aktiivilietteiin

Fosforin sitoutumista tutkittiin astiakokein laboratoriossa. Sentrifugoitu liete sekoitettiin fosforinottoalustan ja tehtaan esiselkeytetyn jäteveden kanssa. Kokeen lietepitoisuus säädettiin samaksi kuin puhdistamon ilmastusaltaassa. Astioita ilmastettiin sekoittamalla ravistelijassa + 30 °C:ssa. Fosforin sitoutumista lietteen mikrobiston varastosolukkoihin tutkittiin käyttämällä antibioottia, joka estää solujen kasvun, mutta ei fosforin kulkeutumista solujen sisälle. Koeseoksen liukoisen fosforin pitoisuutta seurattiin ajan funktiona. Kokeen pituus oli vähintään kolme tuntia, mikä esiselvitysten pohjalta oli

riittävä fosforin sitoutumisnopeuden toteamiseen. Koejärjestely ei sinällään tehnyt eroa biologisen, kemiallisen ja fysikaalisen fosforin sitoutumisen välillä.

Aktiiviliete: Kokeissa käytettiin aktiivilietelaitoksen palautuslietettä. Kokeet tehtiin vesi- ja ympäristöhallituksen Hakuninmaan tutkimustiloissa, jolloin viiveeksi lietenäytteen otosta kokeiden aloittamiseen muodostui tehtaan sijainnista riippuen 1,5...4 tuntia. Näytepullot kuljetettiin vajaina ja vaakatasossa, jotta näyte ei joutuisi anaerobitilaan.

Fosforinottoliuos: Liuos oli monipuolinen mineraaliseos, jossa hiilen lähteenä oli asetaatti. Fosforia varastoivien bakteerien tiedetään toimivan hyvin tällaisessa kasvu-alustassa (Groenestijn ym. 1988, 1989). Mineraaliliuoksen fosforipitoisuus oli 9 mg/l P. pH säädettiin 7:ksi. Mineraaliliuokseen lisättiin tutkittavan aktiivilietelaitoksen esiselkeytettyä, neutraloitua jätevettä, johon ei kahta puhdistamoa lukuun ottamatta ollut lisätty fosforia.

Antibiotti: Antibioottina käytettiin kloramfenikolia loppupitoisuutena 80 mg/l.

Koe tehtiin seuraavasti: Fosforinottoliuosta ja jätevettä sekoitettiin yhtä suuret määrät, lisättiin antibiootti ja määritettiin koeseoksen liukoisen fosforin lähtöpitoisuus. Palautuslietettä sentrifugoitiin sellainen määrä, jonka kiintoaine sekoitettuna em. seokseen antaisi saman kiintoainepitoisuuden kuin mitä tiedettiin puhdistamon ilmastusaltaassa olevan. Liete suspendoitiin fosforinottoseokseen, jonka liukoinen fosfori määritettiin välittömästi. Koeastia siirrettiin ravistelijaan (n. 100 rpm), jota pidettiin +30°C:ssa ja seoksen liukoinen fosfori määritettiin ajan funktiona. Lietteen sitoma fosfori laskettiin liukoisen fosforin alenemana seoksen kiintoainepitoisuutta (MLSS = mixed liquor suspended solids) kohden.

3.2 Aktiivilietteen nitrifikaatiopotentiaali

Nitrifikaatiopotentiaali määritettiin astiakokein ns. kloraatti-inhibitiomenetelmällä (Belser ja Mays 1980). Puskuroituun ammoniumliemeen lisättiin tietty määrä ilmastusaltaan loppuosan lietettä ja ammoniumin hapettumista nitriitiksi seurattiin ajan funktiona. Nitriitin hapettuminen edelleen nitraatiksi estettiin kloraatilla.

Aktiiviliete: Liete otettiin aktiivilietelaitosten ilmastusosasta poistuvan lietteen virrasta. Näyte kuljetettiin kuten palautusliete (ks. luku 3.1).

Kokeessa sekoitettiin 10 ml ilmastusosan lietettä 50 ml:an ammoniumpuskuria, johon oli lisätty kloraatti-inhibiittori. Välittömästi lietelisäyksen jälkeen otettiin näyte (5 ml:n suodos) nitriittitason nolatilanteen määrittämiseksi. Nitriitti analysoitiin Stricklandin ja Parsonsin (1960) menetelmän mukaan. Määritykset tehtiin ajan funktiona. Seosta ravisteltiin (n. 100 rpm) + 30°C:ssa. Tulos laskettiin nitrifioituna typpenä/lietteen kiintoaine ($\mu\text{g N/g MLSS}$).

3.3 Fysikaalis-kemialliset analyysit

Fosfaatti-fosfori. Fosfaattipitoisuudet määritettiin suodosnäytteistä standardin SFS 3025 (liukoinen fosfaatti) mukaan.

Kokonaistyyppi. Kokonaistyyppi määritettiin standardin SFS 5505 mukaan.

Liukoinen kokonaistyyppi. Liukoinen kokonaistyyppi määritettiin standardin SFS 5505 mukaan näytteestä, joka oli suodatettu 0,2 µm huokoskoon membraanisuotimella.

Ammonium. Ammonium määritettiin sekä standardin SFS 5505 sisältämän ohjeen mukaan että Spectroquant SQ 118 (Merck Oy) kenttämittarilla.

Nitraatti. Nitraatti määritettiin sekä ionikromatografisesti standardin ISO 1304-1 (NO₃-N-FIC) mukaan että spektrofotometrisesti Spectroquant SQ 118 kenttämittarilla.

Urea. Urea määritettiin sekä spektrofotometrisesti (Koroleff-menetelmä) että kolorimetrisesti Microquant (Merck Oy) menetelmällä.

Kompleksinmuodostajien tyyppi. Kompleksinmuodostajien sisältämä tyyppi määritettiin kaasukromatografisesti (täyden-nettynä massaspektrometrilla). Analyysit teki JuVe Group Oy Ltd (Vantaa).

Muut tyyppiyhdisteet. Muut kuin edellä mainitut tyyppiyhdisteet eli aminohapot, amiinit ja proteiinit määritti JuVe Group Oy Ltd eri menetelmiä käyttäen.

Kiintoainepitoisuus. Lietteiden kiintoainepitoisuudet määritettiin standardin SFS 3008 mukaan kahdesta rinnakkaisesta näytteestä.

4 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

4.1 Fosfori

Vuoden 1991 aikana on keskitytty fosforiin. Varsinaisesta fosforitutkimuksesta on ilmestynyt väliraportti (Puustinen 1991). Raportin tulokset osin tiivistettyinä ovat seuraavassa. Fosforin sitoutumiskokeiden tulokset ovat esitetty malliesimerkein sekä paperi- että sellutehtaiden aktiivilietteillä sekä koosteena kaikista tuloksista.

Tyypitutkimuksen ohella on vuonna 1992 määritetty myös liukoista fosfaattia. On haluttu varmistaa, että fosforin hallinnalle vuonna 1991 kehitetty ohjeisto pitää paikkansa. Samalla on pyritty seuraamaan tilannetta niillä puhdistamoilla, joilla fosforin, niin prosessi- kuin annosteluperäisen määrissä on vuoden 1991 jälkeen tapahtunut muutoksia. Analyysejä on tehty satunnaisesti. Niistä saatu informaatio on koottu tähän raporttiin.

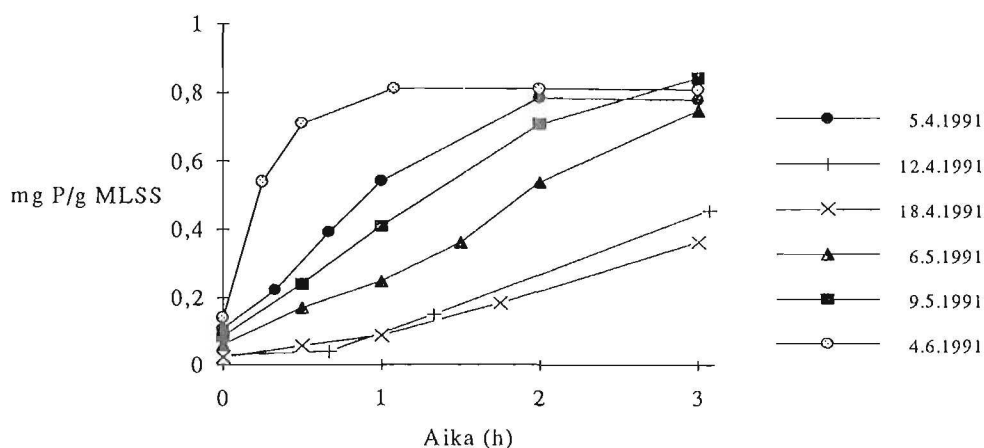
4.1.1 Aktiivilietteiden kyky sitoa fosforia

4.1.1.1 Paperitehdas 1

Fosforin sitoutumiskokeita tehtiin aktiivilietteillä huhti-syyskuun aikana vuonna 1991. Kevään kokeet ajoittuivat samalle aikajaksolle, jolloin tehdas seurasi tehostetusti fosforin pitoisuuksia puhdistamossa. Tehtaan omilla kokeilla pyrittiin selvittämään fosforin annostelutavan vaikutusta fosforitaseisiin ja puhdistustulokseen.

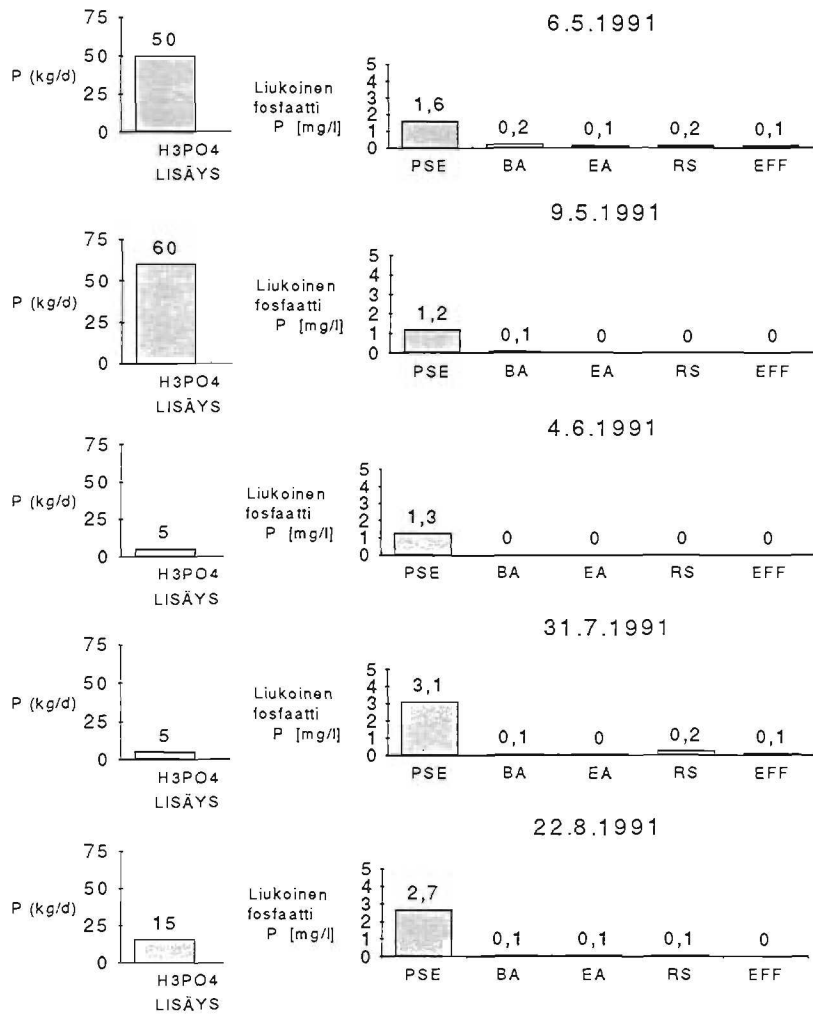
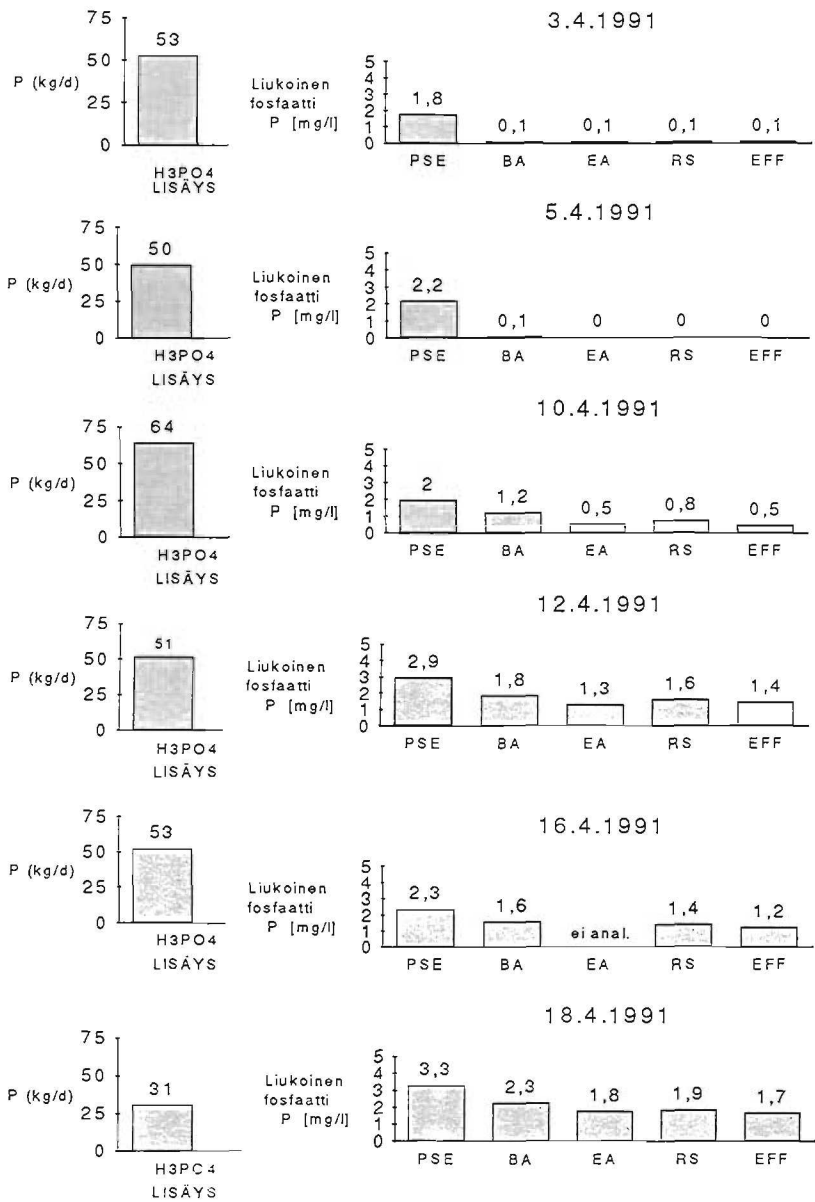
SYTYKE 15 projektin tulosten mukaan (kuva 1) fosforin sitoutuminen vaihteli selvästi eri aikoina. Koepäivinä puhdistamon eri osista tehdyt fosforimääritykset (kuva 2) osoittivat myös liukoisen fosfaatin pitoisuuksissa huomattavia eroja.

Fosforin sitoutuminen on ollut tehokkainta niinä päiviä, jolloin liukoista fosfaattia on ilmastusaltaassa ja systeemissä siitä eteenpäin ollut vain vähäisiä määriä. Toisin sanoen liete näyttää runsaan liukoisen ravinteen aikana saavuttavan tietynlaisen kyllästyspisteen, jossa sitoutuminen oleellisesti heikkenee. Tämä on käynyt ilmi myös lietteen sisältämän kokonaisfosforin arvoista (tehtaan määritykset). Ne ovat pienimmillään sinä aikana, jolloin syötetty fosfori ja liukoinen fosfaatti kaikkialla systeemissä ovat alhaisia (kuvan 2 tilanne 4.6.1991). Lietteellä on mitä ilmeisin kyky varastoida fosforia. Kuvan 2 fosforilisäyksistä näkyy myös, kuinka fosforin syöttö kokemuksen karttuessa säädettiin riittävän alhaiseksi. Kaikkiaan se voitiin vähentää n. 5...10 osaan aikaisempaan tilanteeseen verrattuna. Kiintoaine ja happea kuluttavien aineiden päästöt eivät tehtaan teettämän seurannan mukaan huonontuneet, vaikka fosforin käyttöä alennettiin reilusti.



KUVA 1. Fosforin sitoutuminen (mg P/g kuiva-aine) paperitehtaan 1 aktiivilietteen eri koepäivinä.

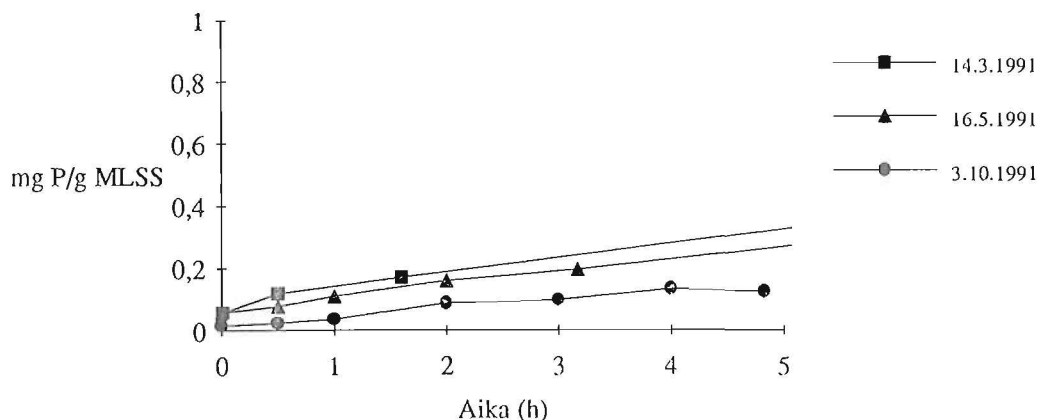
KUVA 2. Liukoisen fosfaatti-fosforin pitoisuudet paperitehtaan 1 aktiivilietelaitoksella ja koepäivinä annosteltu lisäfosfori. PSE = esiselkeytetty jätevesi, BA = ilmastuosan alun liete, EA = ilmastuosan lopun liete, RS = palautusliete, EFF = jälkiselkeytyimen kirkaste



4.1.1.2 Sellutehdas 1

Sellutehtaan 1 aktiivilietelaitos käsitteli fosforikokeiden aikana pelkästään selluvesiä. Puhdistamolla ei lisätty fosforia. Tällä puhdistamolla ravinnetutkimukset aloitettiin jo SYTYKE 1 projektissa vuonna 1990. SYTYKE 15 projektin tutkimuksessa on puhdistamo ollut sellupuolen ensisijainen kohdelaitos.

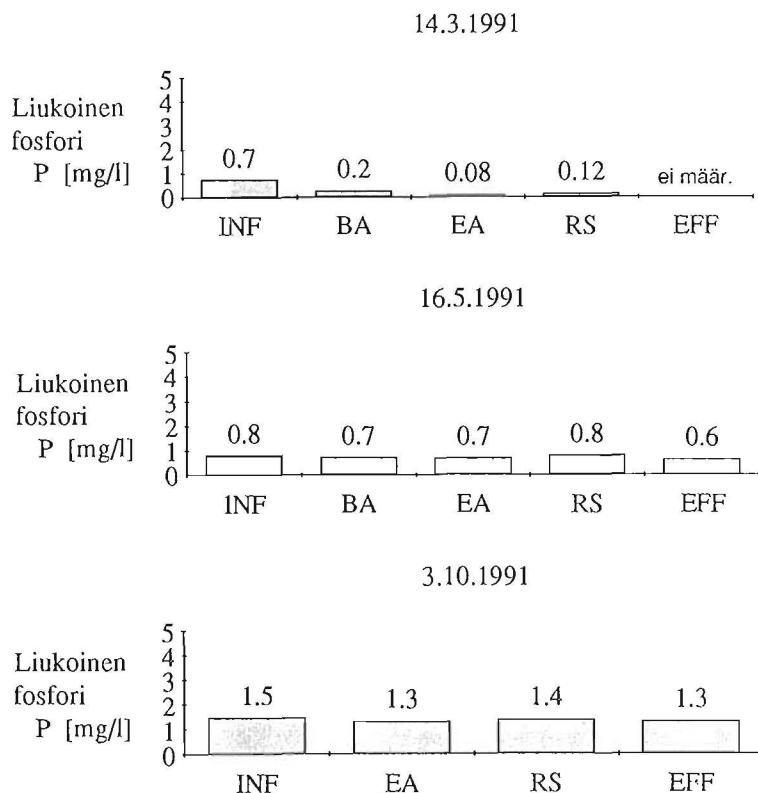
Aktiivilietteen kyky sitoa fosforia oli kaikilla koekerroilla alhainen (kuva 3). Laitokselta koepäivinä mitatut liukoisien fosfaattien arvot vaihtelivat (kuva 4). Tehtaan oman seuran mukaan liukoinen kokonais-fosfori poistuvassa jätevedessä oli keskimäärin tasolla 0,2...0,5 mg/l. Tämä osoittaa, että jätevedessä oli biotoimintojen kannalta ylimäärin fosforia. Liette ei pystynyt kaikkea sitomaan. Tilanne oli tavallaan pysyvästi sama kuin sellaisella paperitehtaan puhdistamolla, jolla ajotavasta johtuen oli hetkellinen fosforin yliannostus.



KUVA 3. Fosforin sitoutuminen (mg P/g kuiva-ainetta) sellutehtaan 1 aktiivilietteeseen eri koepäivinä.

4.1.1.3 Aktiivilietteiden fosforinsidontakyvyn vaihtelut tehtaittain

Aktiivilietteiden kykyä sitoa fosforia mitattiin monilta puhdistamoilta. Sidontakyky vaihteli huomattavasti. Sellutehtaiden puhdistamoilla, johtuen selluprosesseista itsestään, oli jäteveden koostumus ja fosforin sitoutuminen suhteellisen vakio. Paperitehtailla vaihtelut olivat suurempia riippuen puhdistamojen ajotilanteista. Asiaa on valaistu kuvassa 5. Fosforin sitoutumista kuvaavat käyrät muodostavat tuotantoprosessin mukaan kaksi ryhmää. Sellupuolen kahdella puhdistamolla tilanne oli kokeiden aikana aina kuvatuskaltaisen. Paperitehtaiden aktiivilietteiden fosforin sidontakyvyn vaihteluväli on ilmaistu katkoviivoin. Sellupuhdistamot ovat ikään kuin paperipuolen laitokset huonoimmillaan. Paperitehtailla ääriarvot on saavutettu joko silloin, kun puhdistamossa on ollut runsaasti liukoista fosfaattia (sidontaminimi), tai kun liukoista fosfaattia ei esiinny ja prosessi on ollut jonkun aikaa ilman fosforisyöttöä (sidontamaksimi).



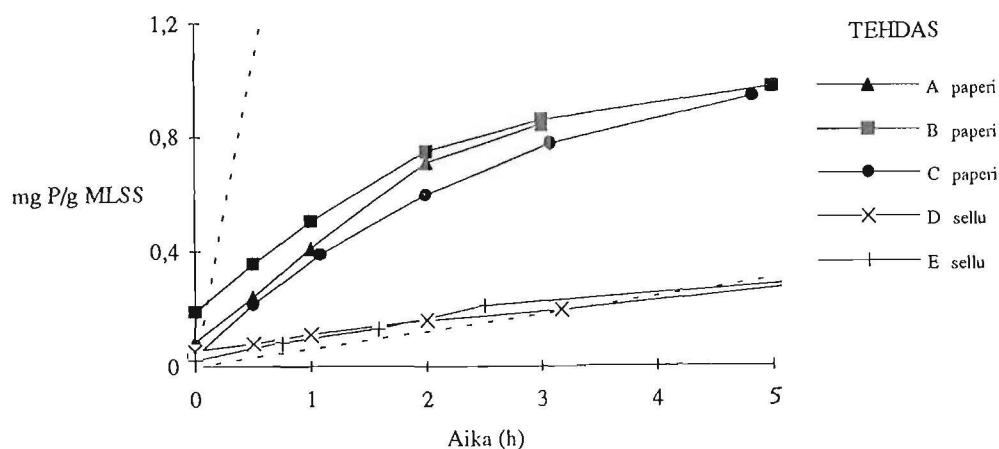
KUVA 4. Liukoisen fosforin pitoisuudet sellutehtaan 1 aktiivilietelaitoksella. INF = ilmastukseen tuleva vesi, muut selitykset ks. kuva 2.

4.1.2. Fosforitutkimuksen tulokset yleisesti

Oletus siitä, että satunnaiset fosforipäästöt johtuvat aktiivilietteiden fosforinsidontakyvyn muutoksista, osoittautui oikeaksi. Tuloksista käy hyvin ilmi lietteiden fosforinsidontakapasiteetin muuttuminen suhteessa liukoisen fosfaattifosforin pitoisuuksiin. Pitoisuuksien kohotessa pitkäksi aikaa jo muutamiin milligramman kymmenysoseen litrassa ilmastusaltaan loppupäässä (tai jälkiselkeyttimessä) lietteen sidontakyky laskee huomattavasti.

Päästöjen hallinnan kannalta tulokset ovat selkeä vihje toteuttaa ravinteiden annostelu niukkuutta noudattaen kaikilla puhdistamoilla, joilla fosforia lisätään.

Tuloksien pohjalta ei voida sanoa, mikä osa fosforin sitoutumisesta on biologista ja mikä fysikaalis-kemiallista. Tiedolla ei kuitenkaan tulosten sovellettavuuden kannalta ole juuri merkitystä. Osareaktioiden tunteminen ei ole ensiarvoisen tärkeää silloin, kun muodostetaan ensivaiheen fosforipäästöt minimoivia, helposti noudatettavia ajo-ohjeita nykyisille puhdistamoille.



KUVA 5. Fosforin sitoutuminen metsäteollisuuden aktiivilietteisiin. Katkoviivat kuvaavat ilmiön ääriarvoja paperitehtaiden aktiivilietteissä.

4.2 Typpi

4.2.1 Analytiikka

Tutkimuksen alkuvaiheessa tehtiin lukuisia määriä typpianalyyskejä (ammonium, nitraatti ja urea) kenttälaitteilla. Tarkoituksena oli kunkin käyntikerran yhteydessä nopeasti selvittää käyttökelpoisten N-ravinteiden määrät puhdistamossysteemissä. Intensiivijakso tuotti samalla tietoa kenttäanalyysointilaitteiden soveltuvuudesta sekä erityisesti näytteiden käsittelyn mahdollisista vaikutuksista tuloksiin. Jälkimmäiseen ei ollut aikaisemmin kiinnitetty juurikaan huomiota. Tehtailla analysoitiin tehostetusti typen kokonaisjakeita ja ammoniumia.

Numeerista tulosaineistoa ei ole erikseen esitetty tässä raportissa, sillä kenttämittarien soveltuvuudessa näytti olevan siinä määrin puutteita, ettei yksittäisten tulosten tulkinta ole suuntaa antavia huomioita lukuunottamatta järkevää. Sekä projektin että tehtaiden saamien tulosten mukaan kenttämittarit soveltuvat lähinnä ammoniumin määrittämiseen.

Tiivistettynä tulokset noudattelevat pääosin Veräjänkorvan ja Wirkkalan (1991) havaintoja vastaavasta kenttäspektrofotometrivertailusta. Ammonium näyttää olevan ainoa yhdiste, jonka pitoisuuksia voidaan määrittää riittävällä tarkkuudella ($< 0,5 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$) edes joistakin jätevesijakeista. Käyttö on rajattava puhdistettuihin jätevesiin. Aktiivilietesysteemin läpi käymättömissä vesissä oli aina joitain häiritseviä tekijöitä. Muut häiriötekijät liittyvät lähinnä selluvesien värillisyyteen, mutta ongelma voidaan välttää laimentamalla. Pitoisuudet, joilla on merkitystä, saadaan taustasta esiin yleensä jo 1/5 laimennuksella.

Nitraatin analysointiin kenttämittarit eivät sovellu. Tulokset vääristyvät helposti kerta-luokkia liian suuriksi. Nitraatin ongelma on lisäksi, että laboratoriossa tehty tarkempi,

ionikromatografinen määrittäminen, jota vesianalytiikassa yleensä käytetään, näyttää häiriytyvän jätevesien suurista kloridi- ja sulfaattipitoisuuksista. Tuloksiin on suhtauduttava varauksella. Onneksi nitraattia ei esiinny paljoa oikein ohjatuissa puhdistamoissa. Jos ei ole liikaa käyttökelpoista typpeä, ei ole myöskään ammoniumia, joka hapettuisi (=nitrifioituisi) nitraatiksi. Tehdaskemikaaleista nitraattia ei tule merkittäviä määriä.

Urean kolorimetrinen kenttäanalyysi sisältää ureaasi-entsyymin. Määrittäminen perustuu urean hydrolysointiin entsyymaattisesti ammoniumiksi, jona tyyppi sitten mitataan. Tulokset kenttämittarilla osoittautuivat niin epäluotettaviksi, että niistä luovuttiin muutaman kerran jälkeen. Pitoisuudet olivat poikkeuksetta selvästi pienempiä kuin laboratoriomäärittäyksissä. Syynä epätarkkuuteen oli mitä ilmeisimmin entsyymi-preparaatin puutteellinen toiminta. Inhibitio jätevesissä selittää tämän. Myös laboratoriossa tehdyissä ureamäärittäyksissä (Koroleff-menetelmä) tulosten toistettavuus vaihteli melkoisesti. Määrittäminen teko rajattiin niihin kertoihin, jolloin seurattiin urean muuntelua jätevesilaitoksella.

Tutkimuksessa tarkasteltiin myös näytteiden käsittelyn vaikutusta ammoniumtyyppiin. Suodatuksella (0,2 µm) heti näytteiden oton jälkeen eliminoitiin mikrobiston toiminta näytteiden siirtojen ja analysoinnin aikana. Verrattaessa näytteitä, jotka analysoitiin heti puhdistamolla ja uudelleen kuljetusten jälkeen (viive 3-7 tuntia) muutokset ammoniumissa olivat vaihtelevia, mutta kuitenkin pieniä. Analysointi koski puhdistamolle tulevia vesiä (ilman ravinnelisiä) ja puhdistamolta poistuvia selkeytteitä ja ilmastuksen lopun lietevesiä. Mitään johdonmukaista vähenemää tai lisäystä ammoniumin määrässä ei havaittu. Yleinen johtopäätös oli, että jäteveden laadulla tehtävin on merkitystä ja, että ammoniumin analysointi on niin kenttämittarein kuin laboratoriolaittein 'virittävä' jätevesikohtaisesti. Mineraalijakeiden muuntumiselta suojaavaksi toimeksi näytteitä käsiteltäessä ja kuljetettaessa, kun on kyse muutaman tunnin viiveestä ennen analysointia, näyttäisi riittävän välitön suodatus (0,2 tai 0,45 µm huokoskoko) näytteidenoton yhteydessä. Jäähdyttäminen, joka hidastaa kaikkia reaktioita, on luonnollisesti aina suositeltava toimenpide.

Kenttämittareiden testauksen eräänä tarkoituksena oli selvittää sopisivatko laitteet nykyisellään puhdistamokäyttöön. Kynnyskysymys tuntuisi olevan analyysieihin kuuluva reagenssien käsittely. Se vaihtelee laitemerkkien mukaan, mutta voi käsittää kolmenkin hankalan kemikaalin annostelun näytteisiin. Yksinkertaisimmillaan (esim. Dr. Lange, Lasa® Aqua) työvaiheet sisältävät vain näytteen lisäyksen reagenssit sisältävään koeputkeen, putken asettamisen fotometriin ja laitteen antaman lukeman taltioinnin. Tällainen työ sujuu myös puhdistamohenkilöstöltä helposti, ja sitä voi suositella päivittäiseksi rutiiniksi joko puhdistamoille tai laboratorioihin.

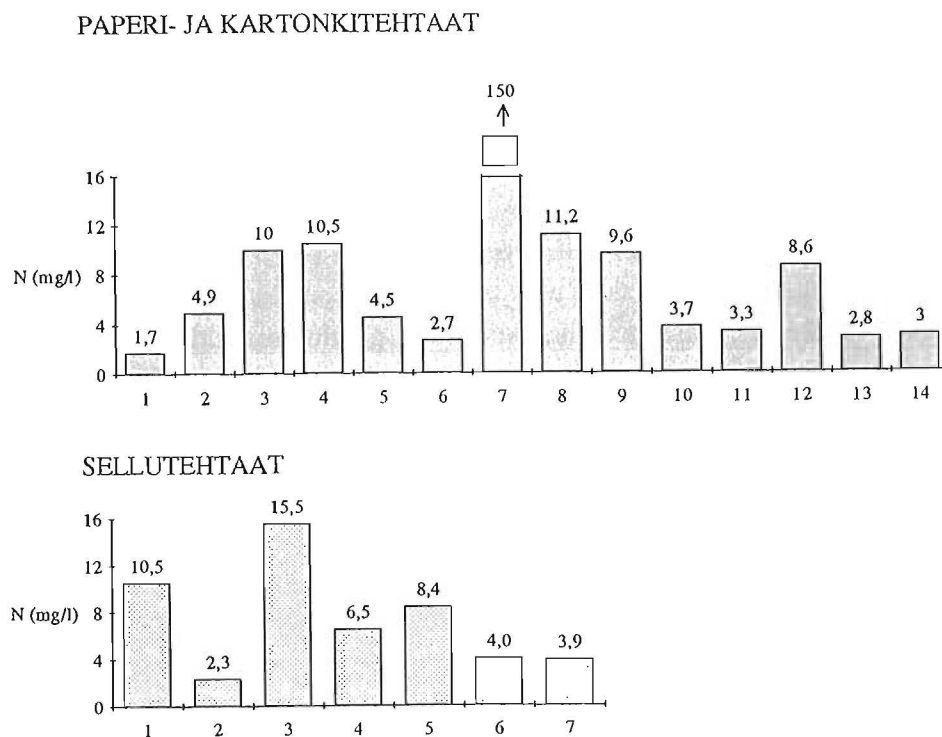
Edellä mainittujen lisäksi muita tässä tutkimuksessa tärkeitä määrittämiä ovat olleet kompleksinmuodostaja-analyysit. Valmiuksien puuttuessa Suomesta jouduttiin metodiikka perustamaan alusta pitäen. Työ tilattiin projektin ulkopuolelta. EDTA:n ja DTPA:n osalta analyysimenetelmät toimivat nyt hyvin. DTPMPA:n, joka on kolmanneksi eniten käytetyn kompleksinmuodostajavalmisteen pääkomponentti, analyysijä ei ole tehty. Aineen analysointiin on kuitenkin olemassa kaupallinen spektrofotometriaan perustuva määrittämissysteemi (Phosphonate test kit, Hach Chemical Company).

Typpimäärityksissä on projektin analysointikapasiteetti asettanut rajoituksia. Työjärjestyksestä laadittaessa asetettiin mineraalijakeiden analysointi aina etusijalle. Käytännössä kokonaistypen ja liukoisen kokonaistypen analyysit on tehty tehdaskäyntien jälkeisinä päivinä. Kokonaisjakeiden määrityksessä rajoittavaksi vaiheeksi on yleensä muodostunut näytteiden poltto. Jos näytteiden kokonaismäärää on jouduttu karsimaan, on tehty vain liukoinen typpi.

Kokonaiskuvan luomisessa niin analytiikasta kuin typen taseista yleensäkin on merkittävä hyöty ollut tehtaiden laboratorioissa eri menetelmillä tehdyistä typpianalyyseistä. Viikkojen tai kuukausien mittaisina ajanjaksoina toteutetut intensiiviseurannat ovat antaneet pohjan, johon projektin ottamista kerta-analyysistä saatuja tuloksia on voinut verrata. Vertailu on osoittanut, miltä osin tulokset ovat olleet yhtä pitäviä ja miltä osin niissä on puolin ja toisin ollut tarkistamisen varaa. Yhtenäinen kuva typpitilanteesta ja analytiikasta on yhteistyöllä ollut muodostettavissa.

4.2.2 Puhdistamojen typpipäästöt

Puhdistamojen typpipäästöt ovat vähentyneet. Suurimmat parannukset on saavutettu niillä tehtailla, joilla typen ohjaukseen on erikseen kiinnitetty huomiota. Kuvassa 6 on SYTYKE 15 projektin tekemän toisen ravinnekyselyn (ensimmäisen teki SYTYKE 1 projekti vuonna 1990) pohjalta laadittu kooste aktiivilietelaitoksilta lähtevien vesien typpipitoisuuksista (ks. myös liite 2). Tiedot koskevat etupäässä vuotta 1991, osin myös vuotta 1992.



KUVA 6. Paperi-, kartonki- ja sellutehtaiden aktiivilietelaitoksilta poistuvien vesien kokonaistypipitoisuudet ravinnekyselyn (1992) mukaan. Numerointi ei vastaa liitteiden 1 ja 2 tehdastietoja.

Kuvan typpimäärät eivät kaikin osin enää edusta syksyn 1992 tilannetta. Mm. paperitehtailla 1 ja 2 (kuvassa numerot 4 ja 5 vastaavasti), jotka ovat olleet tutkimuskohteina, tilanne on selvästi muuttunut alkuvuoteen nähden. Nykyiset keskimääräiset lukemat ovat n. 5...6 mg N/l ja n. 3,5 mg N/l. Syynä parantuneeseen tilanteeseen lienee urea-annostelujen huomattava vähentäminen. Mielenkiintoisiksi päästöarvot tekee se, että ko. tehtaiden tuotanto on hyvin samantyyppinen, ja kummankin puhdistamot ovat suhteellisen matalakuormitteisia. Jälkimmäisen jätevesimäärät ovat n. kaksinkertaiset edelliseen verrattuna.

Tilanne on parantunut myös sellupuolella. Tehtaiden paras puhdistustulos jätevesityypinä on sellutehdas 1:ltä. Senkin jäännöstypen taso on pudonnut edelliseen ravinnekyselyyn verrattuna n. 20 %. Puhdistamolla on lisäksi huomionarvoista, että sinne on syyskuulta 1992 alkaen johdettu myös lähellä olevan toisen paperitehtaan jätevedet. Muutosta käsitellyn veden typpipitoisuuksissa ei ainakaan alustavien tietojen pohjalta ollut havaittavissa.

Puhdistettujen jätevesien typpimäärät vaihtelevat eri tehtailla melkoisesti. Isot arvot indikoivat yleensä suhteellisesti isompia kiintoainepäästöjä ja myös vanhinta puhdistamokantaa. Uusimmilla tai saneeratuilla aktiivilietelaitoksilla systeemin paremmat säätömahdollisuudet ja väljempi mitoitus näyttävät tuottavan paremman puhdistustuloksen. Panostamisella puhdistamon ohjaamiseen on projektin havaintojen mukaan myös oma selkeä merkityksensä.

4.2.3 Typpi tehdas- ja puhdistamovesissä

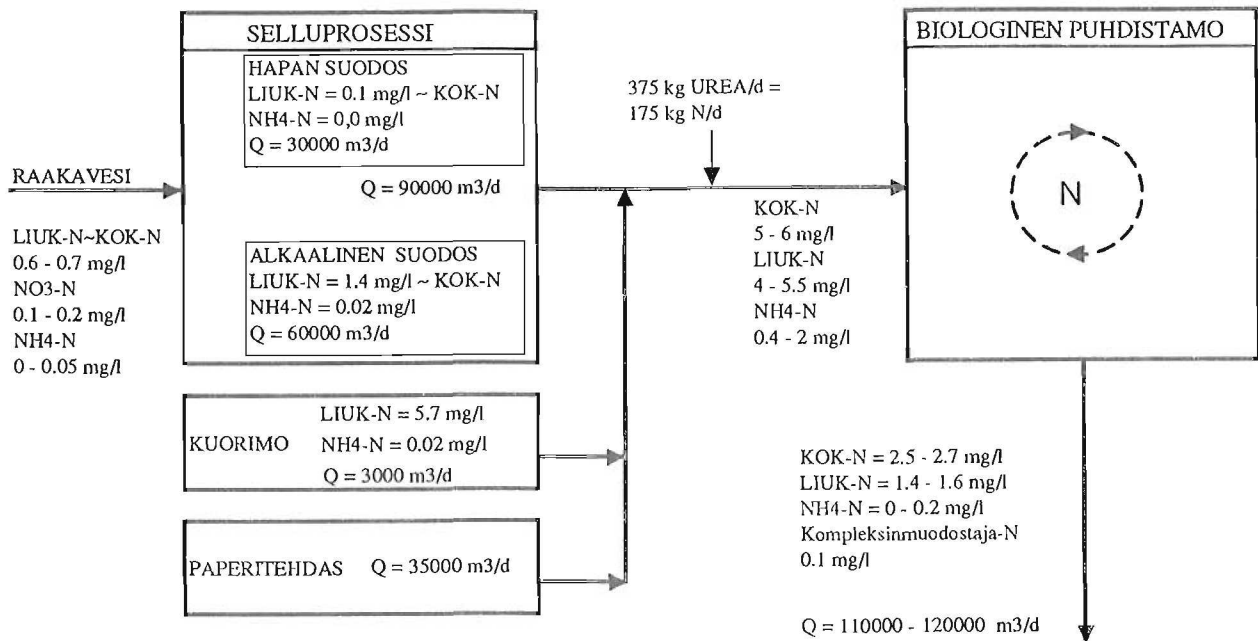
4.2.3.1 Sellutehdas 1

Typen hallinnan kannalta tärkeintä on tietää, millaista ja miten paljon liukoista typpeä tulee biologiseen puhdistussysteemiin sekä, miten paljon sitä lähtee poistovesissä. Kuvassa 7 on esimerkinomaisesti typen eri yhdisteiden pitoisuudet sellutehtaan 1 raakavedessä, jätevesissä tehtaalta ulos tullessa sekä puhdistuslaitoksella. Tehdasvesissä näytteet ovat samoja, joista tehdas tekee omat päivittäiset rutiinimäärityksensä. Muut näytteet ovat projektin ottamia. Tehdasnäytteistä on analyysit tehty yhdeltä päivältä, muista kahdelta.

Selluprosessien tyypestä on n. 95 % peräisin valkaisun alkaalisesta suodoksesta. Massan prosessoinnin osuus koko tehtaan (kuorimo mukana) jätevesityypestä on vastaavasti yli 80 %. Merkittävintä typpijakeissa on, että ammoniumia ei vesissä ole juuri ollenkaan. Valtaosa lienee orgaanisena liukoisena tyypinä. Mukaan liitetyn paperitehtaan vesissä osa liukoisesta jakeesta on kompleksinmuodostajina (määriä ei mitattu).

Kuvan typpipitoisuudet jätevedessä ennen puhdistamoa vastannevat keskimäärin tilannetta syyskuulta 1992 eteenpäin, jolloin paperitehtaan vedet ovat mukana. Paperitehtaan liittäminen jätevesisysteemiin ei näytä muuttaneen puhdistamolta lähtevän veden typpi-

päästöjä ollenkaan. Tämä johtunee osaksi ison puhdistamon suuresta puskurikapasiteetista, joka ainakin joksikin aikaa peittää jäteveden laadun muutosten vaikutukset. Mikäli puhdistustulos jää pysyvästi havaitun kaltaiseksi, on se osoitus uuden jätevesijakeen sopivuudesta aktiivilietteen biotoiminnoille ja organismien hyvästä muuntautumiskyvystä.

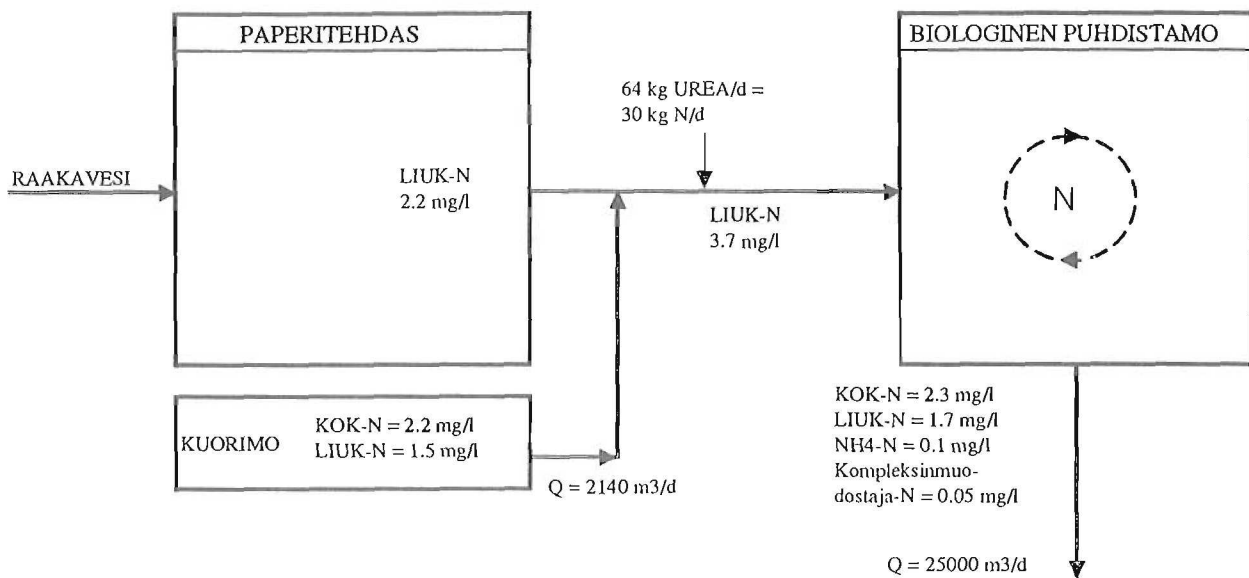


KUVA 7. Typen eri yhdisteiden pitoisuuksia sellutehtaan 1 vesissä. Puhdistamolta ja raakavedestä arvot on määritetty kahdelta päivältä, muut yhdeltä.

Jäännöstypen pitoisuudet olivat sellutehtaalla 1 alhaiset. Tilanne on ollut vakaa jo parin viime vuoden ajan. Mineraalityypeen, ureaan ja kompleksinmuodostajiin kuulumaton liukoinen jae puhdistetussa jätevedessä on keskimäärin 1...1.5 mg N/l. Alustavien analyysien mukaan tämä jae sisältää etupäässä polyaminoyhdisteitä. Kyse on siis orgaanisesta liukoisesta aineksesta. Missä määrin se on puhdistamolla syntynyttä ja missä määrin mahdollisesti puuaineksesta peräisin, jäi tässä tutkimuksessa selvittämättä. Noin 1 mg liukoista orgaanista typpeä näyttää joka tapauksessa olevan minimimäärä, joka puhdistamon nykyisellä ajotavalla jää puhdistettuun veteen jäljelle.

4.2.3.2 Paperitehdas 2

Kuvassa 8 ovat edellistä sellutehtaan esimerkkiä vastaavat pitoisuudet paperitehtaalla 2. Kaavio on yksinkertaisempi. Itse aktiivilietelaitoksessa tilanne on tasaasialtaan (ks. jäljempänä) ja puhdistamon sisäisten kiertojen vuoksi huomattavasti monimutkaisempi. Puhdistamoon tulevan liukoisen typen määrä kuvaa tilannetta loppukesällä vuonna 1992.



KUVA 8. Typen eri yhdisteiden pitoisuuksia paperitehtaan 2 vesissä.

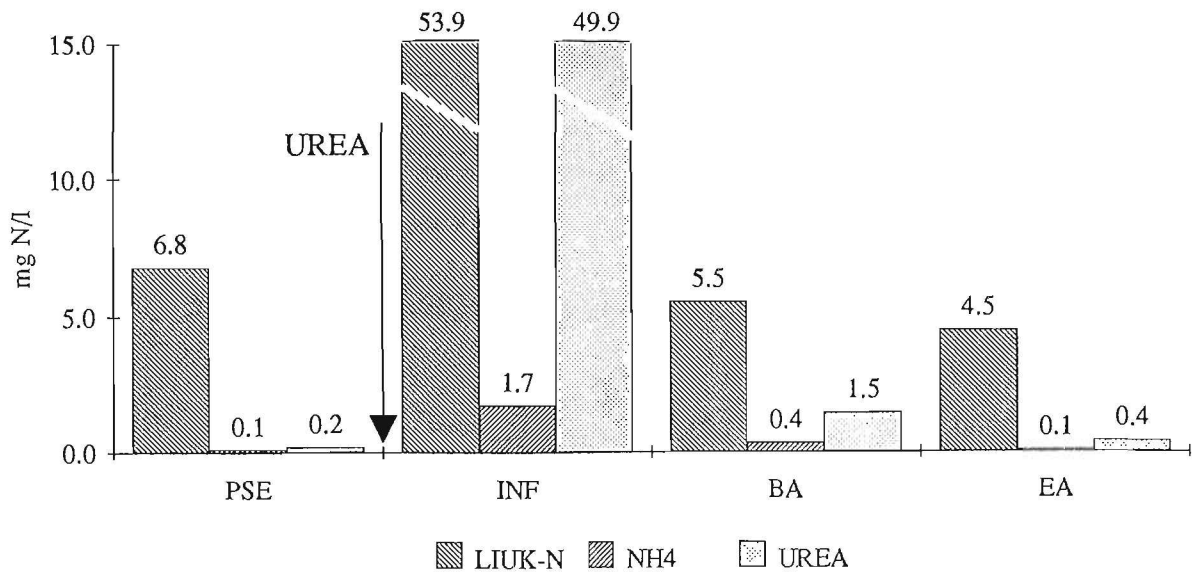
Määrät ovat alentuneet kuluneen vuoden aikana, koska urean annostelutasoa on kahdessa eri vaiheessa alennettu. Verrattuna esim. paperitehtaan 1 annosteluun ovat määrät huomattavan pienet. Raakaveden typpipitoisuudet vastannevat sellutehtaan esimerkkiä, koska lähde molemmilla tehtailla on sama.

Puhdistetun veden eri typpipitoisuudet ovat hyvin samanlaisia kuin sellutehtaan 1 esimerkissä. Pitoisuudet ovat suuruusluokiltaan sellutehtaan tapaan pieniä ja edustavat neutseellistä massaa valmistavien tehtaiden alhaisinta tasoa.

4.2.4 Typen muuntelu puhdistamosysteemissä

Lisäravinteiden käytön optimoinnin kannalta on myös tärkeää tietää, missä muodossa ja pitoisuuksissa typpi tulee puhdistamolle. Ammoniumtyppeä on puhdistamolle johdettavissa vesissä hyvin niukalti. Mikrobitoiminta kuluttaa ilmeisesti prosessivaiheissa mahdollisesti olleen ammoniumin jo ennenkuin vedet ehtivät puhdistamolle.

Kuvassa 9 on erään koepäivän typpipitoisuuksia paperitehtaan 1 aktiivilietelaitoksella. Esimerkki edustaa aktiivilietteen toiminnan kannalta luontevimman tuntuista tilannetta. Lisäravinne syötetään jätevesivirtaan juuri ennen ilmastusta. Lukuarvot kertovat, kuinka typpi muuntuu, ja mitkä pitoisuudet ovat kulloinkin vallitsevia.

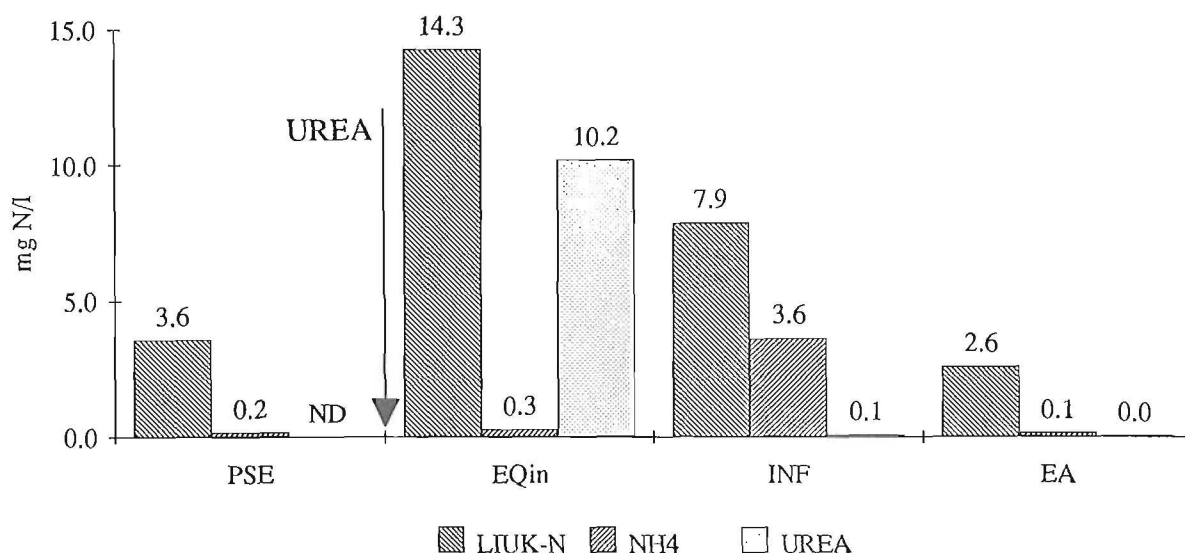


KUVA 9. Typen eri yhdisteiden määrien muutokset paperitehtaan 1 aktiivilietelaitoksella. PSE = esiselkeytetty jätevesi, INF = esiselkeytetty jätevesi, johon lisätty urea, BA = ilmastusaltaan alku, EA = ilmastusaltaan loppu.

Kuvasta 9 käy ilmi, että esiselkeytyksen jälkeen lisätty urea nostaa tulevan jäteveden liukoisen N-pitoisuuden huomattavan korkeaksi. Pitoisuus alenee jyrkästi heti ilmastuksen alussa ja pienenee edelleen ilmastuksen loppuun mentäessä. Fosforin osalta on puhdistamoilla todettu myös, että se sitoutuu lietteeseen välittömästi ilmastusaltaseen jouduttuaan. Ravinteiden nopea kulutus heti ilmastusprosessin alussa on luonnollista, koska BOD-reduktiosta tiedetään valtaosan syntyvän ilmastusvaiheen alussa.

Urea ei hydrolysoidu ammoniumiksi merkittävässä määrin. Esiselkeytetyssä vedessä oleva pieni määrä ureaa kertonee koepäivän osalta sen, että ravinnetta on kiertänyt lietevesien mukana esiselkeyttimelle. Aikaisemmilla kerroilla näin ei ollut käynyt. Samoin ei myöskään ilmastuksen lopussa ollut löydettävissä ureaa kuin juuri mitattava määrä. Syynä on mitä ilmeisimmin ollut kuormitukseen nähden liiallinen lisätyn annostelu. Kuva käyttökelpoisten typpiyhdisteiden nopeasta kulutuksesta on joka tapauksessa runsaan ravinnemäärän ajanakin selvä.

Kulutus ja muuntelu ovat nopeita myös tilanteessa, jossa urea sekoitetaan jäteveteen ennen tasausallasta, joka on esiselkeyttimen ja ilmastuksen välissä (kuva 10). Esimerkki on paperitehtaan 2 aktiivilietelaitokselta. Jäteveden neutralointi tapahtuu samassa vaiheessa kuin urean annostelukin. Fosforia ei laitoksella lisätä.



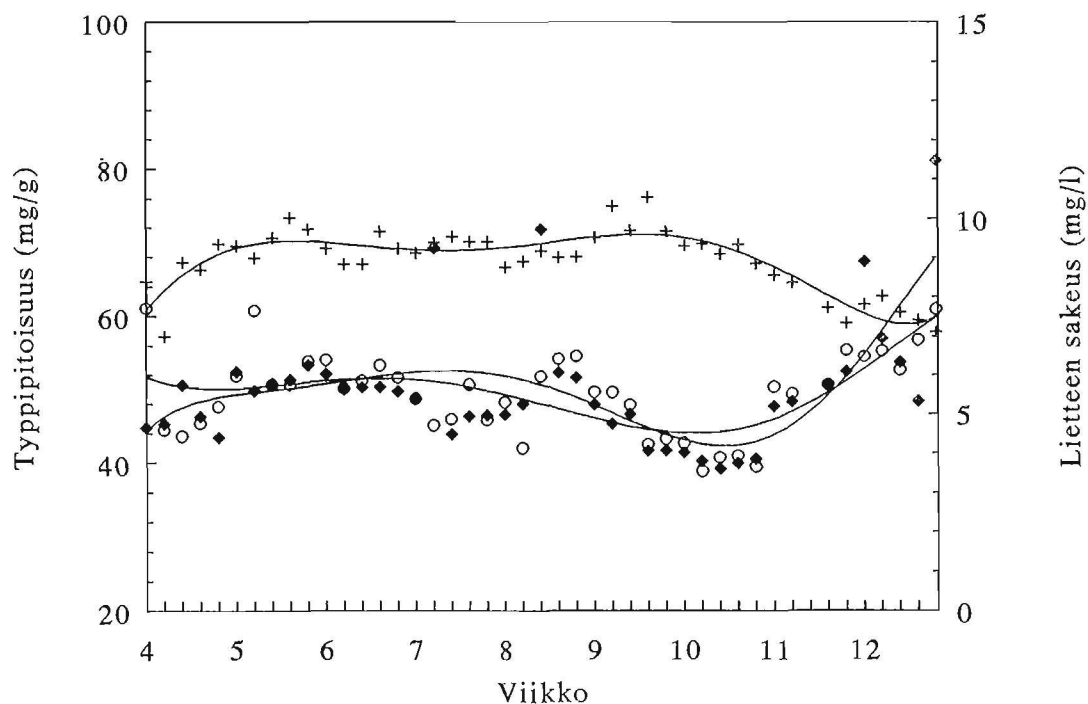
KUVA 10. Typen eri yhdisteiden määrien muutokset paperitehtaan 2 aktiivilietelaitoksella. PSE = esiselkeytetty vesi, EQin = tasausaltaaseen menevä vesi, INF = ilmastukseen menevä vesi, EA = ilmastusaltaan loppuosa, ND = ei määritetty.

Kuva 10 kertoo, että tasausaltaassa on vilkasta biotoimintaa, joka kuluttaa (ja hydrolysoi) urean lähes kokonaan. Helposti käytettävänä typpenä joutuu siten ilmastukseen vain n. kolmas osa siitä, mikä ennen tasausta oli mitattavissa. Miten paljon tämä vaikuttaa varsinaiseen biosynteesitoimintaan ilmastusaltaassa, ohjaako se mikrobipopulaatiota sopivaan suuntaan ja tuleeko ravinne näin käytetyksi optimaalisesti ovat kysymyksiä, joihin tämä tutkimus ei vastaa.

4.2.5 Aktiivilietteen sisältämä typpi ja sen muutokset

Paperitehtaan 1 aktiivilietelaitoksella tehtiin tehtaan toimesta vuoden 1992 alussa kolmen kuukauden tehostettu typpiseuranta. Projekti teki tulosten pohjalta laskelmia lietteen typpisisällöstä. Ilmeni, että tulevan veden COD-kuormaan sidotun typpilisäyksen pysyessä samalla tasolla lietteen typpipitoisuus kohosi, kun systeemin lietemäärää vähennettiin (kuva 11). Typeä sitoutui suhteessa enemmän lietteeseen. Sitoutumistapaa ei selvitetty.

Huomionarvoista on, että typen määrä lietteessä lähes jopa kaksinkertaistui. Muutoksen suuruus ja sen nopeahko vaihtelu viittaavat enemmän fysikaalis-kemialliseen kuin biologiseen sitoutumiseen. Sitoutuneen lisätypen laadun tuntemisesta ei sinällään liene välitöntä käytännön hyötyä, mutta jakeen käyttökelpoisuus ravinteena puhdistamon ajotilanteiden vaihdellessa kannattaisi jatkossa selvittää.

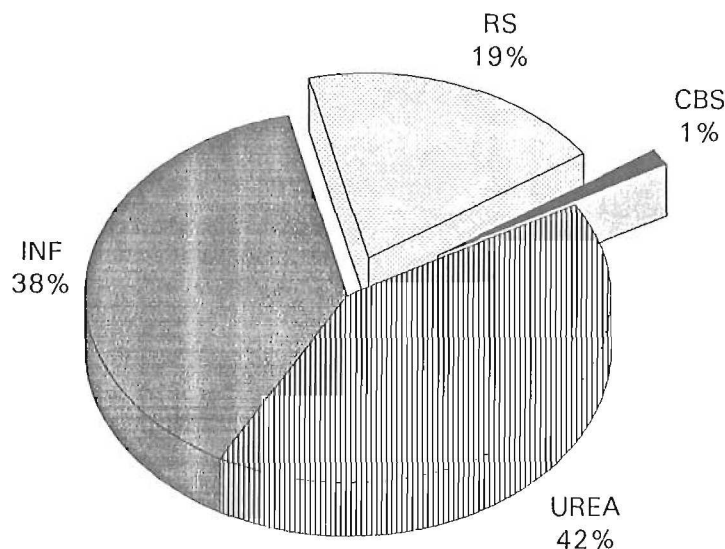


KUVA 11. Aktiivilietteen typpipitoisuus suhteessa lietteen sakeuteen paperitehtaan 1 aktiivilietelaitoksella. + = lietteen sakeus ilmastusaltaan lopussa, o = lietteen typpipitoisuus ilmastusaltaan lopussa, • = palautuslietteen typpipitoisuus.

4.2.6 Tiivistetyn biolietteen kierrätys ja sen vaikutus ravinnetaseisiin

Paperitehtaan 2 aktiivilietelaitoksella on elokuusta 1991 ollut käytössä tiivistetyn biolietteen syöttö takaisin ilmastukseen (ns. SIBI-liete sovellus, Isoaho ym. 1981). Projektin arvioi typpianalyysien ja virtaamakaavion (ks. jäljempänä kuvan 13 esimerkki) pohjalta kuinka paljon tiivistetyn biolietteen mukana kulkeutuu liukoista typpeä, ja mikä on sen osuus muusta liukoisesta ilmastukseen joutuvasta tyyppistä (kuva 12). Koepäivänä n. 50 % tiivistetystä biolietteestä pumpattiin palautuslietesysteemin kautta takaisin ilmastukseen.

Arvion mukaan valtaosa (n. 4/5) kaikesta ilmastukseen joutuvasta liukoisesta tyyppistä on peräisin paperitehtaalta ja lisätystä ureasta ja vain n. yhden prosentin verran tiivistetystä biolietteestä. Taseet on laskettu kiertänytäyttestä, joten numeerisiin arvoihin on suhtauduttava varauksella, ja niitä on käsiteltävä vain suuruusluokkina. Lieteiden kierrätyksellä ei näytä olevan suurta merkitystä puhdistamon ravinnetaloudelle. On kuitenkin huomattava, että niinä kertoina, kun biolietteen sakeus tiivistämällä oli suurimmillaan (käytännössä silloin, kun palautussuhde oli 60-80 %), vapautui lietteestä anaerobian vuoksi huomattavasti myös ammoniumia. Onko tästä samanaikaisesti kasvavan lieteiän ja lietteen hajoamisen kanssa kokonaisuutena hyötyä, on tarkemmin tutkittavana.



KUVA 12. Liukoisien tyyppien jakautuminen ilmastukseen johdettavissa jätevesi- ja lietevirroissa paperitehtaan 2 aktiivilietelaitoksella. INF = tehtaalta tulevan veden (sisältää kuorimovedet) liukoinen tyyppi, UREA = urealisäyksen tyyppi, RS = palautuslietteen liukoinen tyyppi, CBS = tiivistetyn biolietteen liukoinen tyyppi.

4.2.7 Kompleksinmuodostajat

Metsäteollisuus käyttää kompleksinmuodostajia (EDTA, DTPA, DTPMPA) mekaanisen ja siirousmassan valmistuksen apuaineina. Yhdisteet toimivat stabilisaattoreina peroksidivalkaisuissa kelatoimalla raskasmetalli-ioneja. Käyttö vaihtelee tuotannon laadun mukaan ollen esim. EDTA:lla n. 3...5 kg/t valkaistua massaa. Pitoisuudet prosessivesissä tyypeksi laskettuna ovat muutamien milligrammien luokkaa. Tehtaalta lähtevissä jätevesissä määrät vastaavat edelleen annostelua eli aineet ohjautuvat kokonaisuudessaan jätevedenpuhdistamolle.

Tähän tutkimukseen kompleksinmuodostajat sisällytettiin siksi, että puhdistetuissa jätevesissä osoittautui olevan jokin mineraali- ja ureatyyppien kuulumaton jae liukoista tyyppiä, joka eräillä tehtailla muodosti valtaosan lähtevän veden tyypestä. Lisäksi aikaisempien tutkimusten (esim. Alder et al. 1990) mukaan erityisesti EDTA:n oli todettu menevän hajoamatta aktiivilietesysteemin läpi.

Puhdistamoille tulevilla vesillä pitoisuudet ovat vaihdelleet nolasta muutamien kymmeniin milligrammiin litrassa. Tyypeksi laskettuna enimmäismäärät ovat olleet luokkaa 2...3 mg/l. Taulukossa 1 on eri tehtailla ennen aktiivilietelaitosta ja sen jälkeen mitattuja arvoja. Luvuista on laskettu reduktioprosentti.

TAULUKKO 1. Kompleksinmuodostajatyypin (EDTA-N ja DTPA-N) pitoisuuksia ja reduktioita eri tehtaiden aktiivilietelaitoksilla sekä puhdistetun jäteveden typpipitoisuuksia. ND = ei löydetty

Tehdas	Kompleksinmuodostajan pitoisuus		Kompleksinmuodostajan reduktio	Puhdistetun jäteveden	
	tuleva vesi	lähtevä vesi		liuk-N	kok-N
	mg N/l		%	mg N/l	
Paperitehdas 1*	2,60	2,40	8	---	---
"	2,87	1,17	59	---	---
Paperitehdas 3*	0,13	ND	100	1,9	5,1
"	0,41	0,06	85	2,4	6,5
"	0,85	0,39	54	1,6	---
Sellutehdas 1*	ND	0,11	-	1,1	---
"	0,11	0,09	18	1,6	2,5
Paperitehdas 2**	1,14	0,48	58	2,4	2,8
" #	0,22	0,05	77	1,7	2,3

*) Käytetty kompleksinmuodostaja EDTA, **) Käytetty kompleksinmuodostaja DTPA,

#) Keräilynäyte

Saatuja arvoja tarkasteltaessa on syytä muistaa, että yhtä tapausta lukuunottamatta analyysit on tehty kertonäytteistä. Koska jätevesien laatu puhdistamolla vaihtelee tehdasprosessien mukaan, vaikuttaa se myös kompleksinmuodostajien hetkittäisiin pitoisuuksiin. Reduktioita täytyy siksi tarkastella erityisen kriittisesti.

Paperitehtaalla 1 syötetään EDTA:ta jatkuvasti vakionopeudella prosessiin. Laskennallinen pitoisuus tehtaalla tulevassa vedessä tehtaalla normaalin käynnin aikana on n. 3 mg EDTA-N/l. Esiselkeytyksessä poistuu hieman kompleksinmuodostajaa (sitoutuneen primäärilietteen), joten kahden koekerran arvot puhdistamoon tulevassa vedessä, varsinkin kun tehdas on kyseisinä päivinä käynyt tasaisesti, kuvannevat normaalia päivittäistä tilannetta. Reduktioerot eivät selity siis tulevan veden pitoisuusvaihteluilla ja puhdistamoviiveellä.

Kyseessä saattaa sensijaan olla aineen erisuuruinen hajoaminen. Ensimmäisellä kerralla (pienempi reduktio) puhdistamoon syötettiin ureaa n. kaksinkertainen määrä (ottaen huomioon kuormitus huomioon) toisen koepäivän tilanteeseen verrattuna. Ensimmäisellä kerralla systeemissä oli tyypeä vähintäänkin riittävästi. EDTA-typen käyttöön ei lietemikrobistolla ollut tarvetta. Toisessa tilanteessa prosessi oli ollut jo pitemmän aikaa huomattavasti pienemmällä urea-annostelulla, joten EDTA:ta hajoittavan toiminnan syntymiselle oli ainakin periaatteessa ollut edellytykset. Asian todellinen laita jää odottamaan perusteellisempaa selvitystä.

Sellutehtaan EDTA on ensimmäisessä tapauksessa ilmeisesti peräisin viereisen paperitehtaan hiomon jätevesistä, joita pumpataan jaksoittain aktiivilietelaitokselle (-> pitoisuusvaihteluista ja puhdistamoviiveestä on aiheutunut negatiivinen reduktio) ja jälkimmäisellä kerralla myös toiselta paperitehtaalta, jonka jätevedet oli tuolloin pysyvästi liitetty sellutehtaan jätevesijärjestelmään.

Paperitehtaan 3 (puhdistamo korkeahkosti kuormitettu) tulosten perusteella näyttäisi siltä, että kompleksinmuodostaja joko hajoaa tai sitoutuu lietteeseen suunnilleen vakiomäärin koko ajan. Puhdistamolla ei pitäisi olla käyttökelpoisen typpiravinteen pulaa, joten jälkimmäinen vaihtoehto lienee todennäköisin.

Paperitehtaalla 2 on hyvin niukka lisätyn annostelu. DTPA:n reduktiot muodostuvat mitä ilmeisimmin myös aineen hajoamisesta.

4.2.8 Muu typpi

Sen jälkeen kun kelatoivien aineiden pitoisuuksista saatiin tietoja, näytti siltä, että keskimäärin n. 1 mg/l liukoista typpeä jäisi edelleen tunnistamatta. Tämän jakeen sisältämien typpiainesten oletettiin olevan orgaanista alkuperää (esim. proteiinit ja aminohapot).

Liukoista orgaanista jaetta selvitettiin alustavasti. Primäärisiä aminohappoja löytyi vähäisiä määriä sekä puhdistamolle tulevista että sieltä poistuvista vesistä. Pitoisuuksilla ei kuitenkaan ollut merkitystä taseiden kannalta. Koska yhdisteiden täytyi siten olla rakenteeltaan monimutkaisempia (kuten proteiinit), jatkettiin analysointia polyaminoyhdisteistä. Niitä löytyikin, mutta aineiden tarkkaa kvantitatiivista ja kvalitatiivista määrittystä ei projektissa kuitenkaan enää voitu tehdä.

4.2.9 Typpitaseet aktiivilietelaitoksella

Aktiivilietelaitoksen ravinteiden hallinnan kannalta on puhdistamolle tulevien ja sieltä lähtevien ravinnevirtojen lisäksi tärkeää tietää kuinka ravinteet kiertävät itse puhdistamossysteemissä. Kohdassa 4.2.6 oli arvioitu tiivistetyn biolietteen tuoma lisä ilmastusaltaaseen ohjautuvaan liukoiseen kokonaistyyppiin. Kuvan täydentämiseksi määritettiin samalta tehtaalta koko puhdistamossysteemiä koskeva typpitase (ks. kaavio kuvassa 13). Tiivistetyn biolietteen palautuspumppaus oli edellisestä näytepäivästä poiketen 20 %.

Typpitasekaaviosta käy ilmi, että valtaosa tyypestä tulee systeemiin tehdasvesissä ja poistuu puristetussa lietteessä. Tyypeä kiertää suuri määrä palautuslietteen mukana. Kaavion luvuissa kiinnittää huomiota erityisesti eräs seikka. 'SIBI'-lietteen ja tiivistetyn biolietteen kirkasteen yhdistäminen näyttää vapauttavan liukoista tyypeä. Tämä johtunee kolloidisessa muodossa olevasta tyypestä, joka paksua tiivistämölietettä suodatettaessa sitoutuu kalvolle muodostuvaan lieterrokseen, mutta joka yhdistetyssä, kiintoainepitoisuudeltaan vähäisemmässä näytteessä joutuu suodokseen. Liukoisen tyyden pitoisuuserot ovat niin merkittävät, että ne on otettava huomioon mm. 'SIBI'-taseita arvioitaessa.

KUVA 13. Paperitehtaan 2 jätevesilaitoksen tyypitasekaavio.

BIOLOGISEN PUHDISTAMON TYPITASEKAAVIO

KOK-N kg/d
LIUK-N kg/d

KUORIMON
SELKEYTIN

UREA

PAPERIVEDET

PASTAVEDET

PAL. MASSA

PRIMÄÄRILIETTEEN
REJEKTI + PASTALIEDE

TASAUSALLAS
IN OUT
223.9 436.4
200.6 150.5

IN
4184.0
105.0

IN
4715.3
107.6

ESPIEN SUODOS

SEOSLIEDE-
SÄILIÖ

SUOTONAUHA-
PURISTIN

PURISTETTU LIETE

PALAUTUS 1

ILMASTUS 1
OUT
4438.5
52.8

ILMASTUS 2
OUT
4486.5
55.2

PALAUTUS 2

BIOLIETTEEN
TIIVISTIN

KIRKASTE
YLIJÄÄMÄ

SIBI-PALAUTUS

JOKEEN

3965.8
29.8

61.5
52.1

30.7
26.2

30.7
26.0

35.1
10.7

2.9
2.0

115.7
0.9

193.5
2.4

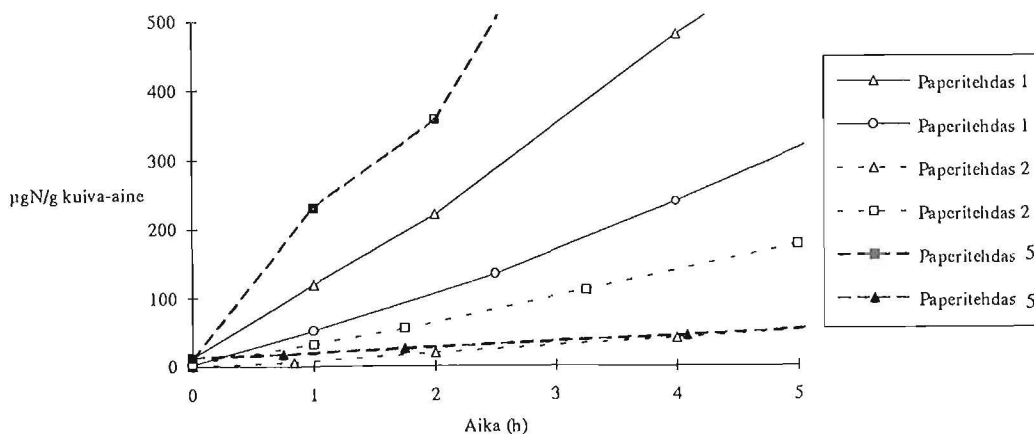
32.3
0.4

161.3
2.0

Kaavion taseissa ilmenee myös muita 'epäjohdonmukaisuuksia'. Näihin syynä ovat todennäköisimmin ajalliset pitoisuusvaihtelut (ks. esim. tasausallas), joita näytteidenotto (kertänäytteet) ei ota huomioon. On todettava myös, että taseiden selvittäminen puhdistamoilla vaatii paljon analyysiresursseja. Tutkimuksellisesti siihen kannattaa ryhtyä vain hyvin perustelluissa tapauksissa.

4.2.10 Nitrifikaatio

Vuonna 1991 selvitettiin puhdistamolietteen kykyä nitrifioida SYTYKE 1 ja 15 projektien väliseen yhteistyönä. Paperitehtaiden aktiivilietteistä löytyi, yhtä puhdistamoa lukuun ottamatta vaihteleva määrä nitrifikaatiopotentiaalia. Sellutehtailla nitrifikaatiopotentiaalia ei ollut. Kuvassa 14 on mitattuja nitrifikaatioarvoja. Eräs vaikuttava tekijä nitrifikaatiokyvyn vaihteluun tai puuttumiseen on luonnollisesti ammoniumin määrä. Urean syötömäärien perusteella ei saatu riittävästi asiaan selvyyttä ja ammoniummäärityksiä ei tehty vuonna 1991. Vuoden 1992 tulosten pohjalta voidaan päätellä, että ammoniumia on ollut ainakin jossain määrin. Pitoisuudet ovat todennäköisesti vaihdelleet puhdistamokohtaisesti. Isoja pitoisuuksia ei liene kuitenkaan esiintynyt.



KUVA 14. Aktiivilietteiden nitrifikaatiopotentiaali.

Nitrifikaatiopotentiaali vaihtelee samankin puhdistamon sisällä. Selkeimmin tämä näkyi paperitehtaan 5 puhdistamolla (kuva 14). Kyseisessä tapauksessa vaihtelu johtui todennäköisesti pesutärpätistä, jota oli joutunut aktiivilietelaitokselle pienemmän nitrifikaatiopotentiaalin aikana. Terpeenyhdisteiden tiedetään (esim. Sprent 1987) inhiboivan nitrifikaatiota. Nitrifioivien bakteerien tiedetään lisäksi yleisesti olevan herkkiä monille ympäristötekijöille. Ne ovat myös suhteellisen hitaita kasvamaan.

Typen hallinta metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksilla on riippuvainen myös nitrifikaation tuntemisesta. Kokeet osoittivat, että nitrifikaatio on mahdollinen paperitehtaiden aktiivilietteissä. Jäljellä jäi kuitenkin monia kysymyksiä. Mitkä tekijät edistävät tai estävät nitrifikaatiota paperipuolella, rajaavatko jotkut tekijät sen pois sellupuolelta, mitkä ovat prosessin reunaehdot jne. Vuoden 1992 puhdistamotutkimusten pohjalta tuntuisi siltä, että ammoniumin määrä ja lieteikä ovat tärkeimmät nitrifikaatiota säätelevät tekijät. Ilmiön perusteisiin liittyvistä tekijöistä ja niiden tutkimuksesta on enemmän SYTYKE 1 projektin raportissa (Jørgensen ja Pauli 1992).

5 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Seuraavaan on koottu ravinteiden optimoinnin ja hallinnan kannalta tärkeimmät huomiot puhdistamotutkimuksista. Tiedot fosforin osalta ovat vuodelta 1991. Meesalietteen jättäminen pois joillakin tehtailla selluvesien neutraloinnissa on pienentänyt fosforipäästöjä ja varmistanut ne havainnot ja oletukset, joihin tässä tutkimuksessa päädyttiin.

5.1 Ravinteiden optimointi ja hallinta

Aktiivilieteprosessi voidaan mieltää fermentoriksi, laitosmittakaavan käymisastiaksi, jolla tuotetaan biomassaa jäteveden liukoista aineista. Biomassan kasvua tehostetaan lisäämällä puuttuvia ravinteita. Lisäyksille on olemassa biosynteesien tarpeeseen perustuva optimi. Sen hakeminen laitoskohtaisesti, kaikinpuolin hyvään puhdistustulokseen tähdäten ja ravinteita hukkaamatta on aktiivilieteprosessin hallintaa.

Seuraavassa on esitetty, kuinka optimointi voidaan tämän hetkisen tiedon pohjalta toteuttaa.

5.1.1 Fosfori

Fosforin sidontakokeet osoittavat, että aktiivilietteiden sisältämälle fosforille on olemassa tietty kyllästystaso. Tason yläpuolella lietteen sidontakyky alenee eli ulkoisen fosforin tarve vähenee oleellisesti. Taso saavutetaan, kun käyttökelpoista fosforia on systeemissä runsaasti ja riittävän kauan tarjolla. Aktiivilietesysteemin hallinnan kannalta on lietteen hyvä fosforinsidontakyky syytä säilyttää. Paperitehtaiden puhdistamoilla, joilla lähes kaikilla lisätään fosforia, tämä voidaan toteuttaa annostelua säättämällä. Säättöä ohjataan liukoisen fosfaatin avulla, jonka pitoisuus pidetään hyvin pienenä.

Liukoisen fosforin pitäminen systeemissä alhaisena onnistuu parhaiten tarkailemalla päivittäin ilmastuksen lopun liukoista fosfaattia. Säättämällä lisäravinteen syöttö siten, että ilmastuksen lopussa liukoinen fosfaatti juuri ja juuri näkyy (esim. n. 0,02...0,05 mg fosfaatti-P/l), päästään lähelle sitä annostelua, joka vastaa systeemin tarvetta. Lisäksi on ainakin aluksi aiheellista seurata myös esiselkeytetyn jäteveden ja puhdistamolta poistuvan veden fosfaattiarvoja. Liukoisen fosforin taseista muodostuu näin tarkempi kuva.

Jos fosforia annostellaan liikaa, aiheutuu siitä hukatun ravinteen lisäksi myös puhdistamon sisäinen kumulatiivinen ongelma. Osa ylimääräisestä liukoisesta fosfaatista ohjautuu palautuslietteen mukana takaisin ilmastusvaiheeseen. Samoin käy ylijäämälietteen käsittelystä muodostuvan selkeytteen fosfaateille. Kuormituksen ja ravinnesyötön pysyessä samoina liukoisen fosforin määrä alkaa kasvaa systeemissä. Kierteestä pääsee eroon vähentämällä fosforin syöttöä, tai sulkemalla se joksikin aikaa kokonaan. Ravinnetason 'nollautuminen' saattaa kuitenkin kestää useita päiviä, koska runsaan ravinteen aikana lietteen fosforivarastot ovat täyttyneet, eikä sen kyky sitoa fosforia ole hyvä. Fosfaattia kuluu vain uuden solumassan rakennusaineiksi.

Paperitehtailla pelkän liukoisen fosfaatin seurannan ohella on ravinneannostelu kytkettävä myös tehtaalta tulevan veden laatuun. Yksinkertaisimmin se käy tarkkailemalla veden COD-arvoja ja ottamalla huomioon niiden vaihtelu myös fosforin syötössä. Lisäksi, koska aktiivilietteillä on kyky varastoida fosforia, on syytä ainakin ajoittain määrittää lietteen sisältämä kokonaisfosfori. Tiedoista kertyy kuva kiintoaineen fosforisisällön vaihteluvälistä, johon vertaamalla voidaan hetkittäisistä arvoista päätellä lietteen kulloinkin sidontakyky. Tällaisella tiedolla saattaa olla merkitystä esim. häiriötilanteita selvitettäessä.

Edellisen mukaan paperitehtaiden aktiivilietelaitosten fosfori voidaan hallita tehtaiden normaalikäynnin aikana pelkästään fosforin annostelua säätämällä. Sellutehtailla vastaavaa mahdollisuutta ei ole. Niillä optimointi näyttäisi vaativan vielä meesalietteen käytön lopettamisen jälkeenkin (havainnot kahdelta sellutehtaalta) puuttumista jäteveden laatuun ennen puhdistamovaihetta. Tulevien jakeiden fosfori ylittää ilmeisesti edelleenkin laitoksen tarpeen. Puhdistetuissa vesissä on muutamien havaintojen mukaan esiintynyt jatkuvasti liukoista fosfaattia.

Fosforitaseiden kokonaisuuden hahmottaminen ja fosforin hallinta metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksilla edellyttää ainakin tilapäistä siirtymistä nykyistä laajempaan ravinnesurantaan. Vuosien 1991 ja 1992 kuluessa on joillakin tehtailla siirrytty päivittäiseen fosfaatin seurantaan (jopa useampaan kertaan päivässä) ja sen mukaiseen annostelun ohjaukseen. Liukoisten fosfaattien osalta on analyysi helppo ja siihen lienee tekninen valmius kaikilla tehtailla. Intensiivisen seurantajakson jälkeen voidaan analyysien määrää pienentää ja jättää jäljelle kunkin puhdistamon kannalta kriittisiksi osoittautuneet kohteet. Ohjaamiseksi riittänee päivittäinen liukoisen fosfaattifosforin seuranta ilmastusaltaan lopusta.

5.1.2 Typpi

Typen hallintaan sopivat periaatteessa samat toimet kuin fosforillekin. Typen eri olomuodoista johtuen seuranta-analytiikka ja siitä johtopäätösten teko ei ole yhtä yksiselitteistä. Tässä vaiheessa tärkeintä on suhteuttaa lisäravinteen annostelu vastaamaan kunkin puhdistamon todellista tarvetta. Tätä tehtäessä on muistettava mm. seuraavat biologian totuudet: Ammonium on mikrobeille helppokäyttöisin typpilähde ja urea, ellei mikrobit käytä sitä sellaisenaan, muuttuu puhdistamosysteemissä ainakin osin ammoniumiksi.

Ja edelleen, mikäli ammoniumia on lähtevässä jätevedessä tarkoittaa se sitä, että typen lisäys (urean tai NH_3 :n annostelu) muuhun kuormitukseen nähden on liian suuri. Jälkiselkeyttimet voivat myös vapauttaa ammoniumia, mutta kyseessä on silloin hapetto-
muudesta johtuva epänormaali tilanne.

Tästä johtuen typpeä annostellaan vain sellainen määrä, että ilmastuksen lopun (tai jälkiselkeyttämöltä lähtevän) veden ammoniumpitoisuus pysyy lähellä nollaa. Ammoniumin pitoisuus määritetään päivittäin. Lisäravinteiden syöttö suhteutetaan puhdistamolle tulevaan COD-kuormaan ja liukoisen typen pitoisuutta lähtevässä vedessä seurataan ainakin ajoittain.

Lisäksi on syytä muistaa, että puhdistamolta lähtevä typpi on hyvin toimivilla laitoksilla valtaosin liukoisessa muodossa. Jae sisältää alustavan selvityksen mukaan mm. polyami-
noyhdisteitä sekä vähäisiä määriä primäärisiä amiineja. Puhdistetun jäteveden liukoinen fraktio ei sisällä lisätypen oikean annostelun ja puhdistamon normaalin toiminnan aikana suuria määriä mineraaliravinteita ($\text{NH}_4\text{-N}$ ja $\text{NO}_3\text{-N}$) eikä ureaa. Tulevan jäteveden liukoinen jae sisältää tuotannosta riippuen vaihtelevia määriä kompleksinmuodostajatyppiä, joka ainakin osittain läpäisee puhdistamon.

Ja lopuksi. Ammonium on (kenttämittarein) nopeasti ja riittävän luotettavasti mitattavissa puhdistamoilta lähtevistä vesistä. Ammonium lienee tällä hetkellä ainoa käyttökelpoinen parametri, jonka avulla aktiivilietesysteemin typen tarvetta voidaan kontrolloida. Yhdessä liukoisen typen seurannan kanssa ne muodostavat ensivaiheen toimivimman keinon hallita typpeä paperi- ja sellutehtaiden aktiivilietelaitoksilla.

5.1.3 Ravinteiden ohjauksen sitominen toisiinsa?

Tutkimuksen eri yhteyksissä on jonkin verran keskusteltu typen ja fosforin keskinäisten ravinnesuhteiden vakioimisesta eli kiinteän tulokuormaa vastaavan N:P-suhteen määrittämisestä annostelua varten. Väärien yleistysten välttämiseksi on syytä muistaa, että ko. ravinteiden käyttäytyminen on siinä määrin erilaista, ettei pitävää ravinneyhtälöä liene arvioitavissa edes puhdistamokohtaisesti. Vakioidun ravinnesuhteen käyttökelpoisuutta rajoittavat lähinnä fosforin varastoituminen lietteeseen ja liukoisen typen useat, osin tuntemattomat jakeet.

6 HUOMIOITA JA POHDINTOJA RAVINTEISTA JA PUHDISTAMONHOIDOSTA

Seuraavassa on pohdintaa ravinteista ja sellaisista tekijöistä, joilla ravinteisiin liittyen on lähitulevaisuudessa merkitystä aktiivilietelaitosten ylläpidolle.

Metsäteollisuuden biologisesti puhdistettujen jätevesien ravinnepitoisuudet ovat pienenemään päin. Tämä käy ilmi SYTYKE 1 ja SYTYKE 15 projektien toimesta tehdyistä ravinnekyselyistä (vuosien 1989 ja 1991 tiedot). Suuntaus on typen osalta muutamien tehtaiden kohdalla vuonna 1992 entistä selvempi. Tämä johtunee

yksinkertaisesti siitä, että näillä tehtailla on vähennetty huomattavasti urean käyttöä. Fosforin osalta parannukset liittyvät etupäässä meesalietteen neutralointikäytön lopettamiseen, mutta myös entistä tarkempaan fosforihapon annosteluun.

Optimoinnin vähitellen toteutuessa on seuraavaksi edessä tilanteen pitäminen pysyvästi hallinnassa. Erityinen huomio kohdistuu tällöin liukoiseen jäännöstyyppiin. Siitä on kemikaalien osuus tarvittaessa helpohkosti selvitettävissä. Ilman kemikaaleja jäljelle jää sellainen tyyppi, joka on muodostunut aktiivilieteprosessissa itsessään, ja joka ilmeisesti sisältää myös puusta alunperin uuttuneita aineita. Pitoisuudet ovat alimmillaan luokkaa 2 mg kok-N/l ja 1 mg liuk-N/l. Näitä lukuja voisi pitää tavoitearvoina sekä paperi- että sellupuolella.

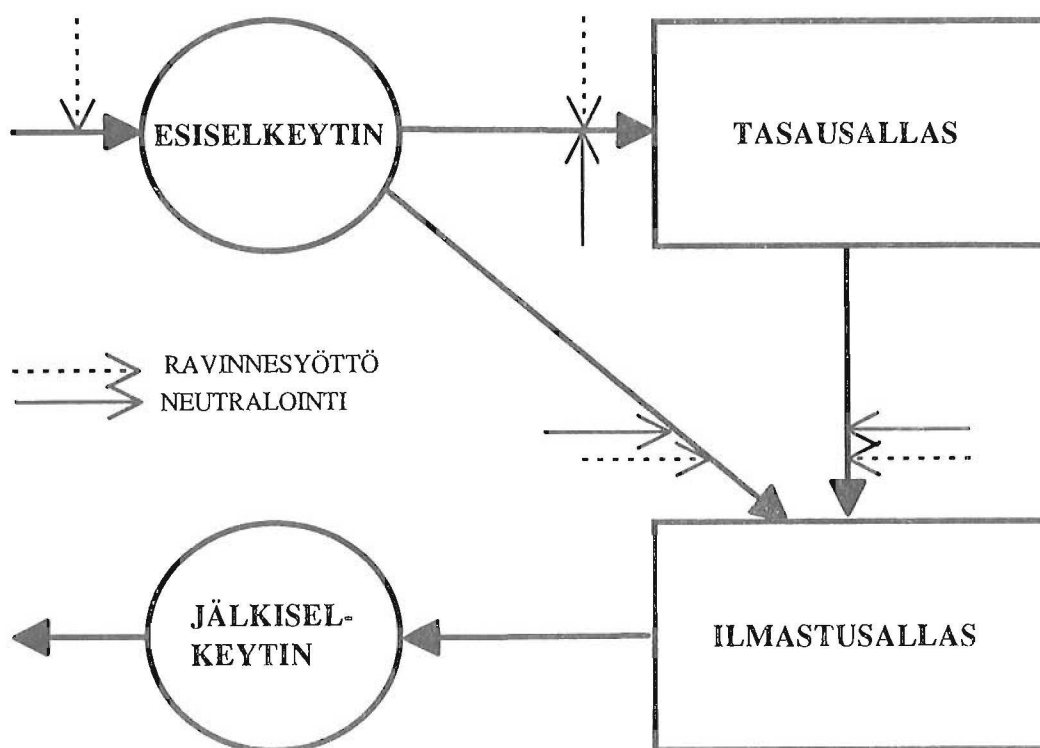
Liukoisen jäännösfosforin seurannalla ei ole typen kaltaista merkitystä. Sekä tämän että muiden (esim. Wirkkala 1992) tutkimusten havaintojen mukaan hyvin toimivilla puhdistamoilla (BOD-reduktiot hyvät ja kiintoainepäästöt alhaiset) liukoinen kokonaisfosfori on lähtevässä vedessä käytännössä yhtä suuri kuin fosfaattifosfori. Jälkimmäisen seuranta riittää. Koska jäännös- $\text{PO}_4\text{-P}$ pitoisuuksissa on päästy varsinkin paperitehtailla pitemmiksi ajoiksi nollassa ja kokonaisfosforissakin erittäin alas (0,1...0,2 mg P/l), näyttäisi siltä, että tavoitteen voisi asettaa lähes nolnaan. Karkaavan kiintoaineen (vähäisen) sisältämä fosfori joudutaan kuitenkin hyväksymään. Fosforipäästöjen minimointi, lisäravinnetta käytettäessä, sitä vastoin toteutuu, kun liukoiset fosfaatit on kulutettu puhdistetuista vesistä loppuun.

6.1 Ravinteiden annostelutapojen vaikutus ravinteiden muunteluun

Tutkimuksen aikana sekä kenttäkokeita tehdessä että ravinnekyselyn tietoja käsitellessä on käynyt ilmi, että metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksiin sisältyy paljon rakenteellisia ja osin toiminnallisiakin eroja. Jälkimmäiset liittyvät lähinnä jätevesi- ja lietevirtojen järjestelyyn. Lisäksi ravinteiden syötössä on eroavaisuuksia. Esimerkiksi tyypeä annostellaan jäteveteen monessa kohdin: jo tehtaalla, tasausaltaaseen, esiselkeytettyyn veteen tai myös palautuslietteeseen. Tehtaasta riippuen typen pitoisuudet ja sen muuntelu jätevesilaitoksella ovat jokaisessa tapauksessa oman tyyppisensä. Kuvan 15 kaaviossa on esitetty typen ja fosforin samoin kuin neutralointikemikaalinkin lisäyskohdat jätevesisysteemeissä. Annostelutavoille löytyy puhdistamoilta lähes kaikki yhdistelmät.

Kohdassa 4.2.4 oli esitetty, kuinka lisätyypelle käy, kun se syötetään tasausaltaaseen menevään virtaan. Onkin syytä miettiä, onko annostelutapa varsinaisen puhdistusprosessin, ilmastuksen biotoimintojen kannalta paras mahdollinen, ja onko tällaisesta tasausaltaan 'esibioprosessista' lopullisen puhdistustuloksen kannalta haittaa vai kenties jopa hyötyä. Edelleen voi pohtia, onko typen ja fosforin hallitsemiseksi ja systeemin optimoimiseksi löydettävissä kaikille yhteisesti sopivat hallintakeinot.

Johtopäätösosassa esitetyillä perusohjeilla päästään kuitenkin useimmilla puhdistamoilla riittävän hyvään lopputulokseen. Mutta, jos on tarvetta pitemmälle vietyyn optimointiin, joutuu puhdistuslaitosten yksityiskohtiin todennäköisesti kiinnittämään enemmän huomiota.



KUVA 15. Aktiivilietelaitosten virtaamakaavio ja ravinteiden ja neutralointikemikaalin syöttökohdat järjestelmässä. Esiselkeyttimeltä jätevesi johdetaan joko suoraan tai tasausaltaan kautta ilmastukseen.

6.2 Lisätyn ja -fosforin annostelu ja kulutus

Yleisin tyypillinen lisäravinne on urea. Ravinnekyselyn (1992) mukaan vain kahdella tehtaalla käytetään poikkeavasti ammoniakkivettä. Urea liukenee helposti veteen, mutta hajoaa hitaasti. Hydrolyysi vedessä neutraaleissa olosuhteissa ja huoneen lämpötilassa on lähes huomaamaton. Entsymaattisesti reaktio on urean pienissä pitoisuuksissa n. 10^4 kertaa nopeampi.

Kaikilla mikrobeilla ei ole ureaa pilkkovaa entsyymiä, ureaasia. Toisaalta tiedetään, että mikrobit pystyvät hyödyntämään urean sellaisenaan.

Tyypin hallinnan kannalta olisi eduksi tietää mitä tapahtuu aktiivilietelaitoksella, otetaanko typpi soluihin ureana vai ammoniumiksi muutettuna? Ilmastuksessa urea joka tapauksessa kuluu hyvin nopeasti heti altaan alussa.

Viime aikoina on urean annostelua ainakin yhdellä puhdistamoilla alettu ohjata COD-kuorman mukaan. Annostelua säädetään tarvittaessa päivittäin ja sen oikeellisuus tarkistetaan ilmastuksen ammoniumpitoisuuksista. Kokemukset ovat hyviä.

Tilanne ravinteiden käyttäytymisessä on monimutkaisempi niillä puhdistamoilla, joilla typpi- tai fosforiravinteiden annostelu tapahtuu ilmastusta edeltävään tasausaltaaseen. Itse puhdistuksen kokonaistuloksen kannalta ei toisaalta liene paljon merkitystä ravinteiden käytön tavalla. Syöttötavasta riippumatta riittänee, kunhan mineraaliravinteita ja ureaa ei ole lähtevissä jätevesissä.

6.3 Tarvitaanko erillistä typenpoistoa

Kunnallisella puolella on päästy biologisella typenpoistolla (nitrifikaatio-denitrifikaatio) jopa 2-3 mg N/l, yleensä 4-10 mg N/l jäännöspitoisuuksiin puhdistetussa vedessä (Henze 1991). Jäljelle jääneestä tyypestä osa on sitoutuneena kiintoaineseen, osa n. 1-2 mg/l on orgaanisessa liukoisessa aineksessa ja loput nitraattina. Metsäteollisuuden puhdistetuissa vesissä, ilman erillistä typenpoistoa, on tilanne parhaimmillaan muuten sama, mutta mineraaliravinteet puuttuvat.

Käytännössä metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksilla, silloin kun massanvalmistusprosessi ei ole ammoniumpohjainen, pystytään siis saavuttamaan tulos, jossa puhdistettuun jäteveteen jäävä liukoinen typpi on suuruusluokkaa 1-1,5 mg/l. Biologisella typenpoistolla (nitrifikaatio-denitrifikaatio) on vaikea puuttua tähän jakeeseen. Niillä tehtailla, joilla puhdistettavat jakeet sisältävät reilusti yli aktiivilietesysteemin tarpeen käyttökelpoista N-ravinnetta, tilanne on harkittava erikseen.

Typenpoisto metsäteollisuuden jätevesistä näyttää olevan mahdollista ohjaamalla aktiivilietelaitoksia siten, että typen sitoutuminen biomassaan optimoidaan ravinteiden annostelun ja laitosten hydraulisen säädön avulla. Tämä onnistuu parhaiten niillä laitoksilla, joilla on säätömahdollisuuksia, ja joilla viiveet laitoksen sisällä mahdollistavat biosynteesien (BOD:n poiston) loppuun viemisen. Kuormitetuimmilla puhdistamoilla alhaisiin jäännöspitoisuuksiin pääseminen saattaa edellyttää laitoksen osittaista muuttamista, jopa laajentamistakin.

6.4 Kompleksinmuodostajat

Kompleksinmuodostajat puhuttanevat metsäteollisuutta lähitulevaisuudessa paljon. Aineiden ympäristövaikutuksia on aikaisemmin etenkin Ruotsissa tutkittu paljonkin (esim. Laurent ja Björndal 1988), mutta ravinnekysymykseen ei ole enemmälti kiinnitetty huomiota.

Jätevesien liukoisia typpijakeita tutkittaessa on käynyt ilmi, että kompleksinmuodostajat voivat mennä joskus lähes hajoamatta läpi aktiivilietesysteemin. Ne saattavat muodostaa valtaosan laitokselta lähtevän veden tyypestä.

Kompleksinmuodostajien reduktioiden vaihtelua on tähänastisten numerotietojen pohjalta sellaisenaan vaikea selittää. Tähän tarvittaisiin tarkat tiedot tehtaiden ja puhdistamojen ajotilanteista riittävän pitkältä ajalta sekä lukuisa määrä kompleksinmuodostaja-analyysijä. Aineiden vaillinaisen biohajoavuus aktiivilietesysteemissä on kuitenkin var-

mistunut. Yhdyskuntajätevesiä puhdistavilta laitoksilta asia EDTAn osalta on todettu jo aiemmin (Alder *et al.* 1990). Täysin biohajoamattomia kompleksinmuodostajat eivät kuitenkaan ole (Lauff *et al.* 1990).

Tilanne kompleksinmuodostajien suhteen on lähitulevaisuudessa mielenkiintoinen. Jos selluteollisuus siirtyy kloorittomaan, happikemikaalein toteutettuun valkaisuun, joudutaan metalli-ioneja kelatoivia aineita käyttämään yhtä lailla kuin mekaanisen massa valmistuksessa. Määrät sellupuolella ovat huomattavasti suurempia. EDTA-tyyppisten aineiden tuoma typpilisa prosessivesiin on silloin merkittävä. Pystytäänkö aktiivilietteen avulla poistamaan kompleksinmuodostajajätettä, ja onko siihen edes tarvetta, jää lähitulevaisuudessa nähtäväksi.

6.5 Aktiivilietteen varastoravinteet

Mikrobit pystyvät varastoimaan fosforia polyfosfaatteina painoonsa nähden suuriakin määriä ja käyttämään varastot olosuhteissa, joissa fosforin saanti solun ulkopuolelta tyrehtyy. Ominaisuus on hyvä kilpailuvaltti mikrobimaailmassa. Typelle ei vastaavaa ravinnetaltiointia tunneta.

Paperitehtaan 1 esimerkin (luku 4.2.5) mukaan lietteen typpisisältö kuitenkin vaihteli melkoisesti. Sitoutuneen typen määrän kasvussa saattoi kyseessä olla typpipitoisten solukomponenttien (esim. aminohapot, proteiinit) tavallista runsaampi synteesi tai kolloidaalisen typen reaktiot. Havaitun perusteella kiinnostaisi tietää onko sitoutumiselle olemassa käänteistä reaktiota. Pystyykö liete hyödyntämään lisääntyntä typpisisältöään ulkoisen tarjonnan vähetessä? Onko lietteellä toisin sanoen typpipuskuria esim. kuormitusolosuhteiden muuttuessa?

Fosforin varastosolukkojen ja liukoisen fosfaatin lisäksi aktiivilietteellä on havaittu (Jouttijärvi 1991) olevan käytössään myös sellaista kiintoaineeseen sitoutunutta (tai kemiallisesti saostunutta) fosforia, joka on pH:ta alentamalla helpohkosti vapautettavissa fosfaatteina. Liukoisen fosfaatin kanssa tämä jae muodostaa ns. 'kokonaisfosfaatin', jonka tasoon ja tason vaihteluun vaikuttavat ilmastuksen sidotun ja liukoisen fosforin tasot ja pitoisuusvaihtelut. Jouttijärven (1991) tutkimuksessa aktiivilietteen liukoisen fosforin tasolla 0,5 mg P/l kokonaisfosfaatti oli luokkaa 1,5...2 mg P/l, josta 0,5...1 mg P/l oli helposti irtoavaa fosfaattia. Kokonaisfosfaattitason laskun lasku lähelle sitä rajaa, missä liete ei enää vapauttanut käytettävissä olevaa fosforia liuokseen, ilmaisi selvää tarvetta fosforin lisäämiseen systeemiin. Pidettäessä kokonaisfosfaattitasoa tämän rajan yläpuolella ja määriteltäessä sille vaihteluväli, voitiin sen katsoa jossain määrin ilmaisevan käytettävissä olevan fosforin määrää.

Tämän tutkimuksen pohjalta, jossa ei selvitetty kokonaisfosfaatteja, Jouttijärven (1991) tekemät havainnot ovat eräs vihje siitä, mihin aktiivilietelaitosten fosforin hallintaan ja sen hienosäätöön liittyvää tutkimusta kannattaa jatkossa kohdentaa.

6.6 Lopuksi

SYTYKE 15 projektin aikana on metsäteollisuuden aktiivilietelaitosten ravinteiden hallintaan pystytty löytämään selvät käytännön ohjeet. Fosforin osalta ne täsmäntävät myös aiempia tutkimuksia (mm. MEBITE-projekti).

Seuraavana vaiheena on kaikkien aktiivilietelaitosten toiminnan saattaminen vastaamaan sitä tilaa, johon ravinteista muodostetun ohjeiston ja laitosten rakenteellisten ominaisuuksien ja ohjausmahdollisuuksien puolesta on edellytyksiä. Parannettavaa on useimmilla puhdistamoilla. Nykytilanteen optimaalisen hoitamisen ohella olisi puhdistamoilla myös aiheellista alkaa varautua mahdollisesti nopeastikin vaihteleviin tuotantotilanteisiin (esim. kampanja-ajot) sekä lähitulevaisuudessa toteutuviin jäteveden laatuun oleellisesti vaikuttaviin prosessimuutoksiin. Uudet tilanteet koskevat puhdistamojen hoitoa ravinteita laajemmin. Fosfori ja etenkin typpi ovat vain eräät, toistaiseksi vähiten huomiota saaneet, puhdistamon ohjauksen kannalta oleelliset tekijät.

Ravinteiden optimointia toteutettaessa yksinkertainen ohjenuora on ravinnelisäysten minimointi niin pitkälle kuin se puhdistuksen hyvien reduktioiden puolesta on mahdollista. Nykytietämyksen pohjalta näyttää siltä, että taso, jolle ravinnelisäykset voidaan pudottaa on hyvin alhainen. Tähän viittaavat havainnot niiltä puhdistamoilta, joilla ravinteiden säätöä ja optimointia on jo järjestelmällisesti toteutettu. Jopa ilman ravinnelisäyksiäkin voidaan saada aikaan hyvä puhdistustulos.

Ravinteiden eri jakeiden määrän ja vaihtelun seurannasta on kokemuksen mukaan myös se hyöty, että todennäköisesti paljastuu muitakin puhdistamon ajolle merkittäviä tekijöitä (C:N:P-suhteen oikeellisuus, satunnaispäästöt). On myös mahdollista saada kuvaa siitä osasta käyttökelpoisia ravinteita, joka ei ole liukoisena vaan tavalla tai toisella sitoutuneena kiintoainekseen tai muuten suodatuksella (0,2 µm) erotettavissa. Kokonaisuutena päästään tavallaan lähemmäs online-ohjausta, jota aktiivilietekin biologisena 'tuotantoprosessina' vaatii.

KIRJALLISUUS

Alder, A.C., Siegrist, H., Gujer, W., Giger, W. 1990. Behaviour of NTA and EDTA in biological wastewater treatment. *Wat. Res.* 24 (6): 733-742.

Belser, L.W. & Mays, E.L. 1980. Specific inhibition of nitrite oxidation by chlorate and its use in assessing nitrification in soils and sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 39: 505-510.

Groenestijn van, J.W., Vlekke, G.J.B.M., Anink, D.M.E., Deinema, M.H. & Zehnder, A.J.B. 1988. Role of cations in accumulation and release of phosphate by *Acinetobacter* strain 210A. *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (12): 2894-2901.

Groenestijn van, J.W., Zuidema, M., Worp van de, J.J.M., Deinema, M.H. & Zehnder, A.J.B. 1989. Influence of environmental parameters on polyphosphate accumulation in *Acinetobacter* sp. *Antonie van Leeuwenhoek* 55: 67-82.

Henze, M. 1991. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 23: 669-679.

Isoaho, S., Wirola, H. ja Vuoriranta, P. 1981. Modifioidun aktiivilieteprosessin kehittäminen vähäravinteisten jätevesien puhdistukseen. TESI 4.1. Helsinki 1981.

Jouttijärvi, T. 1991. Lietteen kokonaisfosfaattipitoisuus fosforin syötön ohjauksessa paperitehtaan aktiivilietelaitoksella. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu. 77 s.

Jørgensen, K.S., ja Pauli, A. 1992. Fosforin ja typen mikrobiologiset transformaatiot metsäteollisuuden jätevesien biologisessa puhdistuksessa. SYTYKE 1 raportti. SYTYKE-ohjelma.

Laurent, S. ja Björndal, H. 1988. Komplexbildares inverkan på den akvatiska miljön. NTA, EDTA och DTPA. IVL-rapport B921.

Lauff, J.J., Steele, D.B., Coogan, L.A., ja Breittfeller, J.M. 1990. Degradation of ferric chelate of EDTA by a pure culture of an *Agrobacterium* sp.. *Appl. Environ. Microbiol.* 56 (11): 3346-3353.

Puustinen, J. 1991. Ravinteiden käytön optimointi metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksilla. Väli raportti. SYTYKE 15 projekti, SYTYKE-ohjelma. 23 s.

Veräjänkorva, M., Wirkkala, R-S. 1991 Liukoisten typpiyhdisteiden määrittäminen sellu- ja paperiteollisuuden aktiivilietelaitosten jätevesistä. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 339.

Sprent, J.I. 1987. The ecology of nitrogen cycle. Cambridge University Press, Cambridge.

Strickland, J.H.D. & Parsons, T.R. 1960. A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa.

Tehdas- ja puhdistamokuvaukset

Seuraavassa on lyhyt kuvaus niistä tehtaista, joiden puhdistamoilla on tehty tutkimusta. Tiedot perustuvat vuosien 1991-1992 tilanteeseen, ja ovat tehtaiden omien ilmoitusten mukaisia. Ravinnelisyksissä on käytetty viimeksi ilmoitettua lukua. Numerointi on sama kuin SYTYKE 1 projektin raportissa.

Sellutehdas 1 valmisti valkaistua sulfaattisellua. Aktiivilietelaitokselle tulivat sellutehtaan ja kuorimon jätevedet. Happamien jätevesien neutralointiin käytetään meesalietettä. Lietekuorma oli 0,15 kg BOD/kg MLSS/d, lieteikä 15 d ja viipymä 24 h. Typeä lisättiin ureana 190-235 kg N/d (1,5-2 g N/m³) sekoituskanaaliin ennen ilmastusta. Fosforia ei lisätty.

Paperitehdas 1 valmisti puupitoista paperia (SC ja LVC). Aktiivilietelaitoksessa käsiteltiin massan- ja paperinvalmistuksen sekä kuorimon jätevedet. Lietekuorma oli 0,2-0,25 kg BOD/kg MLSS/d, lieteikä 8-11 d ja viipymä 16 h. Typeä lisättiin ureana 400 kg N/d (36 g N/m³) ilmastusaltaaseen menevään neutraloituun veteen. Fosforia lisättiin fosforihappona 23 kg P/d (2 g P/m³) palautuslietteeseen juuri ennen ilmastusta.

Paperitehdas 2 valmisti puupitoista paperia (SC ja LVC) sekä pieniä määriä keräyskuitupitoista paperia. Aktiivilietelaitoksella käsiteltiin massan- ja paperinvalmistuksen ja kuorimon vedet sekä pastapitoiset vedet. Lietekuorma oli 0,15 kg BOD/kg MLSS/d, lieteikä 10 d ja viipymä 19 h. Jätevedet neutraloidaan ennen tasausallasta. Samaan kohtaan lisättiin myös urea, 3,3 g N/m³. Fosforia ei lisätty.

Paperitehdas 3 valmisti sanomalehtipaperia. Aktiivilietelaitokseen johdettiin massan- ja paperinvalmistuksen ja kuorimon jätevedet. Lietekuorma oli 0,3-0,6 kg BOD/kg MLSS/d, lieteikä 3-5 d ja viipymä 12 h. Typeä lisättiin ureana 248 kg N/D (12,4 g N/m³) ja fosforia fosforihappona 61,5 kg P/d (3,1 g P/m³) palautuslietteeseen juuri ennen ilmastusta.

Paperitehdas 5 valmisti sekä puuvapaata että keräyskuitupitoista pehmopaperia. Aktiivilietelaitokseen johdettiin pehmopaperitehtaan ja siistauksen jätevedet. Lietekuorma oli 0,1-0,2 kg BOD/kg MLSS/d, lieteikä 4-6 d ja viipymä 2,5 h. Ureaa lisättiin perusteena poistuvan veden kokonaistypen pitoisuus 2,5-3,0 mg N/l. Fosforihappoa syötettiin perusteena liukoisin fosforin pitoisuus 0,1 mg/l lähtevässä vedessä.

Ravinteiden keskimääräiset pitoisuudet tutkittujen sellu- ja paperitehtaiden jätevesissä. Tilanne 1991-1992. Numerointi on sama kuin SYTYKE 1 projektin raportissa.

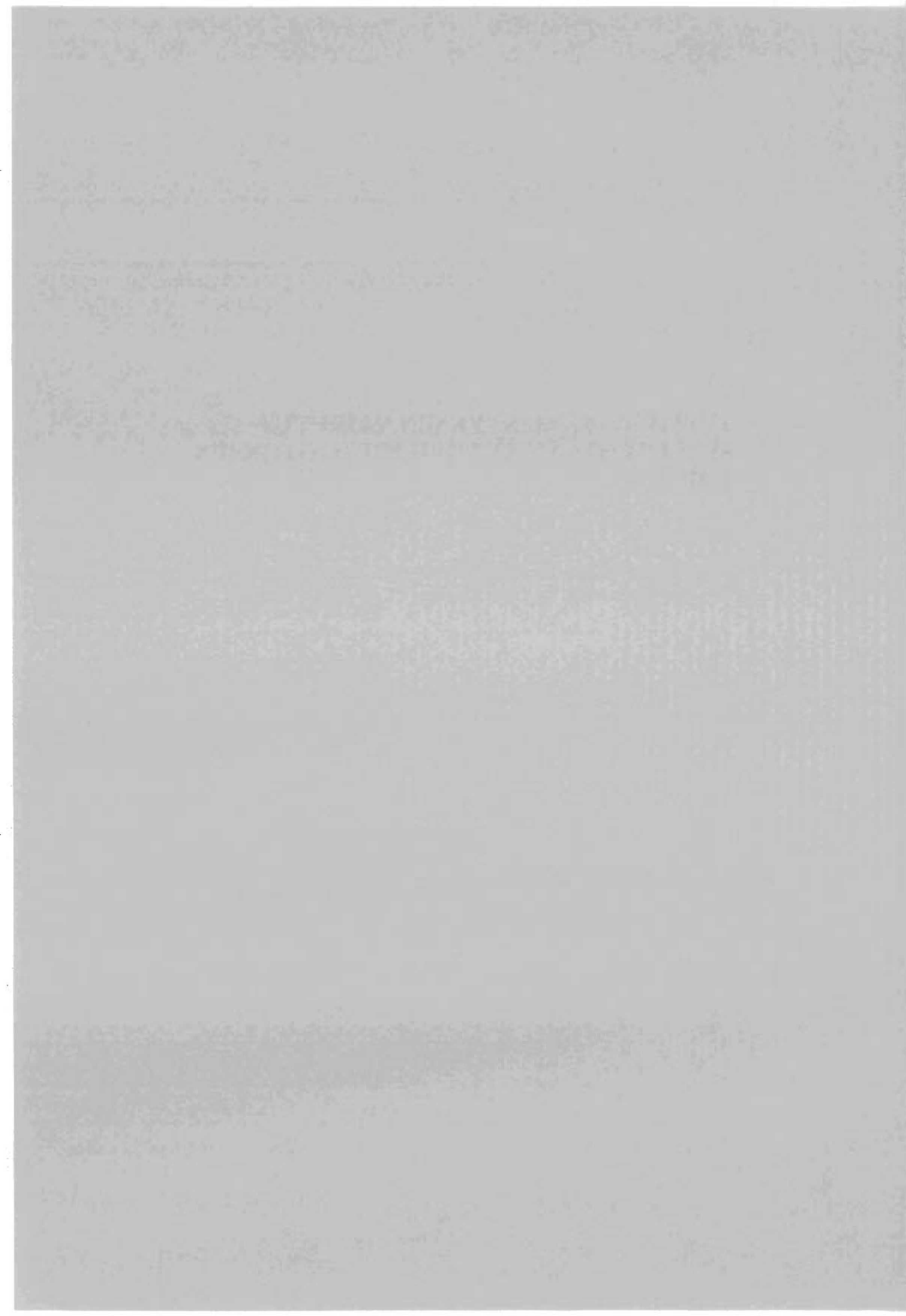
	Keskimääräiset pitoisuudet (mg/l)					
	Kok-N	Liuk-N	NH ₄ ⁺ -N	Kok-P	Liuk-P	PO ₄ ³⁻ -P
Sellutehdas 1						
Ennen ravinnelisäystä	2,9	..	0,2	1,4	1,0	..
Ravinnelisäyksen jälkeen (+N)	..	5,5	1,0	0,8
Puhdistamolta poistuva vesi	2,6	1,5	0,2	0,8	0,5	0,5
Paperitehdas 1						
Ennen ravinnelisäystä	10,6	9,8	0,8	3,2	..	2,0
Ravinnelisäyksen jälkeen (+N+P)	46,0	36,8	1,5	5,0	..	4,0
Puhdistamolta poistuva vesi	5,5	4,6	0,1	0,8	0,5	0,4
Paperitehdas 2						
Ennen ravinnelisäystä	4,0	3,5	..	1,5	0,7	..
Ravinnelisäyksen jälkeen (+N)	14,6	1,4	<0,1	..
Puhdistamolta poistuva vesi	4,6	2,2	0,1	0,5	<0,1	0,0
Paperitehdas 3						
Ennen ravinnelisäystä	6,4	5,7	..	2,6	2,3	..
Ravinnelisäyksen jälkeen (+N+P)	18,0	4,4
Puhdistamolta poistuva vesi	4,9	1,3	0,6	..
Paperitehdas 5						
Ennen ravinnelisäystä	6,4	0,3
Ravinnelisäyksen jälkeen (+N+P)
Puhdistamolta poistuva vesi	2,7	0,2	0,1	..

TYPPIRAVINNELISÄYKSEN VAIKUTUS SELLUTEHTAAN AKTIIVILIIETELAITOKSEN TOIMINTAAN

Reino Lammi^{a)}, Kauko Pakarinen^{b)}

a) Wisaforest Oy Ab, Box 42, SF-68601, Pietarsääri, Finland

b) Insinöörivoima Oy, Tapulikaupungintie 11, SF-00750, Finland



Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
Marraskuu 1992

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)
Reino Lammi, Wisaforest Oy Ab
Kauko Pakarinen, Insinöörivoima Oy

Julkaisun nimi

Typpiravinnelisäyksen vaikutus sellutehtaan aktiivilietelaitoksen toimintaan
(Hur inverkar tillskott av kvävenäringämnen på funktionen hos cellulosafabrikens aktivslamanläggning)

Julkaisun laji

Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispyvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Sellutehtaan jätevesien puhdistus aktiivilietemenetelmällä toimii suhteellisen hyvin pitkällä lie- teillä ilman typpiravinnelisäystä. Urean lisäys paransi kuitenkin merkittävästi puhdistustuloksia erikoisesti COD-, AOX- ja fosforireduktioita.

Lieteiän ollessa noin 16 vuorokautta COD-reduktio oli ureaa lisättäessä 56 % ja ilman urealisäystä 45 %, AOX-reduktiot vastaavasti 40 ja 24 %, fosforireduktion ja -jäännöspitoisuuden vastaavasti 74 % (0,33 mg/l) ja 47 % (0,68 mg/l) ja vastaavat BHK₇-reduktiot 97 % ja 93 %.

Lieteiän kasvaessa puhdistustulokset paranivat. Lieteiän noustessa noin 11 vuorokaudesta noin 16 vuorokauteen nousi COD-reduktio 45:stä 56 %:iin ja AOX-reduktio vastaavasti 34:stä 40 %:iin.

Kun tulevassa jätevedessä oli niukasti käyttökelpoista typpeä, aktiivilietelaitoksen mikrobit kykenivät sitomaan ilmakehän typpeä 3,1..3,7 g N/kg MLSS d.

Puusta peräisin olevista typpi yhdisteistä on pääosa orgaanista typpeä, josta vain osa hajoaa ja on aktiivilieteprosessissa käyttökelpoista. Sellutehtaiden jätevesien tyyppistä on aktiivilieteprosessissa noin 40 % hyödynnettävissä. Aktiivilieteprosessin mitoituksessa tulisi siirtyä käyttämään kemiallista hapenkulutusta biologisen hapenkulutuksen sijasta.

Asiasanat (avainsanat)

Massa- ja paperiteollisuus, jäteveden käsittely, ravinteet, aktiiviliete, AOX, COD, BHK₇

Muut tiedot

Suomen metsäteollisuuden ympäristönsuojelun tutkimus- ja kehittämisohjelma, SYTYKE-ohjelma -
Projekti 3

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja -
sarja A 128

ISBN

951-47-6883-3

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 45-65

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy
PL 516, 00101 HELSINKI

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 HELSINKI

Utgivare

Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum

November 1992

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)

Reino Lammi, Wisaforest Oy Ab

Kauko Pakarinen, Insinööri Oy

Publikation

Hur inverkar tillskott av kvävenäringsämnen på funktionen hos cellulosafabrikens aktivslamanläggning

(Typpiravinnelisäyksen vaikutus sellutehtaan aktiivilietelaitoksen toimintaan)

Typ av publikation

Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

Referat

Cellulosafabrikens avfallsvattenrening med aktiv slammetod fungerar relativt bra vid hög slamålder utan tillskott av kvävenäringsämnen. Tillskott av urea förbättrade dock märkbart reningsresultaten, speciellt COD-, AOX- och fosforreduktionerna. Med en slamålder på 16 dygn var COD-reduktionen med ureatillskott 56 % och utan ureatillskott 45 %, AOX-reduktionen var 40 % respektive 24 %, fosforreduktionen och -resthalten 74 % (0,33 mg/l) respektive 47 % (0,68 mg/l) och de motsvarande BS₇-reduktionerna 97 respektive 93 %.

Reningsresultaten förbättrades med stigande slamålder. Då slamåldern steg från ca 11 dygn till ca 16 dygn, ökade COD-reduktionen från 45 % till 56 % och AOX-reduktionen från 34 % till 40 %.

Då det i det inkommande avfallsvattnet finns knappt med användbart kväve, kan aktivslamanläggningens mikrober binda 3,1..3,7 g N/kg MLSS d kväve ur atmosfären.

Kväveföreningarna, som härrör ur trä, är i huvudsak organiskt kväve, varav endast en del sönderdelas och kan användas i aktivslamanläggningen. Av cellulosafabrikens avfallsvattenkväve kan ca 40 % utnyttjas i aktivslamprocessen.

Vid mätning av aktivslamprocessen borde man övergå till kemisk syreförbrukning i stället för biologisk syreförbrukning.

Sakord (nyckelord)

Massa- och pappersindustri, avfallsvattenbehandling, näringsämnen, aktivslam, AOX, COD, BS₇

Övriga uppgifter

Forsknings- och utvecklingsprogram för miljövården inom Finlands skogsindustri, SYTYKE-programmet - Projekt 3

Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer - serie A 128

ISBN

951-47-6883-3

ISSN

0786-9592

Sidantal

S. 45-65

Språk

Finska

Pris

Sekretessgrad

Offentlig

Distribution

Tryckericentralen Ab

PB 516, SF-00101 HELSINGFORS, FINLAND

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen

PB 250, SF-00101 HELSINGFORS, FINLAND

Published by
National Board of Waters and the Environment

Date of publication
November 1992

Author(s)

Reino Lammi, Wisaforest Oy Ab
Kauko Pakarinen, Insinööri Oy

Title of publication

The effect of nitrogen nutrient additive on operations of an activated sludge effluent treatment plant

Type of publication

Research report

Commissioned by

Parts of publication

Abstract

The activated sludge treatment of pulp mill effluent functions relatively well with a long sludge life even without the addition of nitrogen nutrient.

However, the addition of urea significantly improved results, particularly for COD, AOX and phosphorous reduction. When the age of the sludge was 16 days, COD reduction was 56 % with, and 45 % without the addition of urea. The corresponding figures for AOX reduction were 40 % and 24 %, for phosphorous reduction and residual content, 74 % (0.33 mg/l) and 47 % (0.68 mg/l), for BOD₇ reductions, 97 % and 93 %.

As the sludge life became longer, the treatment results improved. When sludge life rose from approximately 11 days to about 16 days, COD reduction grew from 45 % to 56 %, and AOX reduction from 34 % to 40 %.

Although incoming effluent was deficient in usable nitrogen, the activated sludge effluent treatment plant microbes were able to bind atmospheric nitrogen 3.1...3.7 g N/kg MLSS d.

Nitrogen compounds originating from wood are mainly organic nitrogen, only part of which breaks down, thus becoming usable in the activated sludge process. Forty percent of the nitrogen in pulp mill effluent can be utilized in the activated sludge process.

When measuring the activated sludge process, a changeover should be made from the use of biological oxygen demand to chemical oxygen demand.

Keywords

Pulp and paper industry, waste water treatment, nutrients, activated sludge, AOX, COD, BOD₇

Other information

SYTYKE, The Environmental Research and Development Programme for the Finnish Forest Industry – Project 3

Series (key title and no.)

Publications of the Water and Environment
Administration – series A 128

ISBN

951-47-6883-3

ISSN

0786-9592

Pages

P. 45-65

Language

Finnish

Price

Confidentiality

Public

Distributed by

Painatuskeskus Oy
P.O.Box 516, SF-00101 HELSINKI, FINLAND

Publisher

National Board of Waters and the Environment
P.O.Box 250, SF-00101 HELSINKI, FINLAND

Veröffentlicht von
Zentralamt für Gewässer und Umwelt

Erscheinungsdatum
November 1992

Autoren

Reino Lammi, Wisaforest Oy Ab
Kauko Pakarinen, Insinööritoimisto Oy

Titel der Publikation

Wirkung des Zusatzes Von Stickstoff-Nährstoff an die Funktion der Aktivschlammanlage

Art der Publikation

Untersuchungsbericht

Auftraggeber

Gründungsdatum des Organs

Teile der Publikation

Zusammenfassung

Die Reinigung der Abwässer von der Zellstofffabrik durch Aktivschlammverfahren ohne Zusatz von Stickstoff-Nährstoff funktioniert verhältnismässig gut mit langem Schlammalter. Zusatz von Harnstoff hat jedoch die Reinigungsergebnisse merkbar verbessert, insbesondere die COD-, AOX- und Phosphorreduktionen. Mit einem Schlammalter von etwa 16 Tagen war die COD-Reduktion beim Harnstoffzusatz 56 %, und ohne Harnstoffzusatz 45 %, die entsprechenden AOX-Reduktionen waren 40 % und 24 %, Phosphorreduktionen und -Restgehalte entsprechend 74 % (0,33 mg/l) und 47 % (0,68 mg/l), und die entsprechenden BSB₇-Reduktionen 97 % und 93 %.

Mit wachsendem Schlammalter wurden die Reinigungsergebnisse besser. Mit einem Schlammalter, erhöht vom 11 bis etwa 16 Tagen, ist die COD-Reduktion von 45 % bis 56 % gestiegen, und die AOX-Reduktion entsprechend von 34 % bis 40 %.

Wenn im einlaufenden Abwasser der brauchbare Stickstoff knapp war, waren die Mikroben der Aktivschlamm-anlage fähig, vom 3,1 bis 3,7 g N/kg MLSS d des Luftstickstoffs zu verbinden.

Hauptteil der aus Holz stammenden Stickstoffverbindungen ist organischer Stickstoff, wovon nur ein Teil sich auflöst und im Aktivschlammprozess brauchbar ist. Vom Stickstoff der Zellstofffabrikenabwässer sind etwa 40 % ausnutzbar.

Bei der Dimensionierung des Aktivschlammprozesses sollte man anstatt des biologischen Sauerstoffgebrauchs den chemischen Sauerstoffgebrauch benutzen.

Stichwörter

Zellstoff- und Papierindustrie, Abwasserbehandlung, Nährstoffe, Aktivschlamm, AOX, COD, BSB₇

Sonstige Angaben

SYTYKE, das Umweltforschungs- und Entwicklungsprogramm der finnischen Holzindustrie – Projekt 3

Nummer und Name der Serie

Publikationen der Verwaltung für Gewässer und Umwelt – Serie A 128

ISBN

951-47-6883-3

ISSN

0786-9592

Seitenzahl

S. 45-65

Sprache

Finnische

Preis

Vertraulichkeit

Öffentlich

Vertrieb

Painatuskeskus Oy
Postfach 516, SF-00101 HELSINKI, FINNLAND

Verleger

Zentralamt für Gewässer und Umwelt
Postfach 250, SF-00101 HELSINKI, FINNLAND

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	53
2	KOKEEN SUORITUS	53
2.1	Pilot-laitteisto	53
2.2	Koeajojen suoritustapa	54
2.3	Koeajo 1	54
2.4	Koeajo 2	56
2.5	Ylijäämälietteen aerobinen stabilointikoe	58
3	JOHTOPÄÄTÖKSET	59
	KIRJALLISUUS	60
	LIITTEET	61

1 JOHDANTO

Typpiravinne on välttämätön jätevesien biologisessa puhdistuksessa. Mikrobit käyttävät ravinnokseen jäteveden sisältämiä orgaanisia lika-aineita ja muuttavat ne kasvaessaan biomassaksi, joka poistetaan jätevedestä laskeuttamalla. Biomassa sisältää typpeä 7...12 % (1). Typenpuute voi aiheuttaa prosessin kannalta huonolaatuisen lietteen kasvun ja puhdistustehon alenemisen. Sellutehtaan jätevesissä kuten yleensä puunjalostusteollisuuden jätevesissä ei ole riittävästi typpeä suhteessa orgaaniseen kuormaan.

Perinteisesti suhdetta BHK₇: N = 100 : 5 on pidetty sopivana jäteveden typentarvetta arvioitaessa. Tämä lähestymistapa on nykyisin kuitenkin hylätty liian epätarkkana. Todellinen typentarve on suhteessa biomassan kasvuun. Mitä enemmän biomassaa muodostuu, sitä enemmän tarvitaan typpeä. Tästä seuraa, että typentarve riippuu lieteistä. Aktiivilieteprosessissa keskimääräinen lieteikä (S_A) määritetään seuraavalla kaavalla.

$$S_A = \frac{VZ}{Q_W Z_R + (Q - Q_R) Z_O}$$

missä V = ilmastusaltan tilavuus, Q ja Q_W = tulevan jäteveden ja ylijäämalietteen tilavuusvirrat vastaavasti ja Z, Z_R , Z_O = kiintoainepitoisuudet ilmastusaltassa, ylijäämalietteessä ja jälkisekeytyksestä lähtevässä vedessä vastaavasti.

Mitä pitempi lieteikä on, sitä vähemmän syntyy ylijäämalietettä (biomassaa) ja sitä vähemmän tarvitaan typpeä. Jos ylijäämalietteen typpipitoisuus tunnetaan, voidaan laskea typentarve eripituisille lieteijille. Bioprosessissa syntyvän biomassan typpipitoisuudeksi on mitattu 12 % (1), mikä vastaa yleisesti käytettyä biomassan kokemuspäristä kaavaa $C_5H_7NO_2$. Biomassan hajoamattoman osan typpipitoisuus on osoittautunut olevan 7 % (1). Koska ylijäämaliete sisältää biomassan lisäksi kuituja ym. kiintoaineita, on ylijäämalietteen typpipitoisuus yleensä em. pitoisuuksia alhaisempi.

WISAFORST OY AB:n Pietarsaaren sellutehtaan aktiivilietelaitos on toiminut useita vuosia ilman typpiravinnelisäystä, vaikka tulevassa jätevedessä on typpeä erittäin niukasti orgaaniseen kuormaan verrattuna suhde BHK₇ : N on 100 : 1,5. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, voidaanko typenlisäyksellä parantaa puhdistustuloksia, erikoisesti fosfori-, AOX- ja COD-reduktioita.

2 KOKEEN SUORITUS

2.1 Pilot-laitteisto

Koeajoihin käytettiin 2-linjaista aktiivilieteprosessiin perustuvaa koelaitetta (liite 1), jonka päämitat ovat seuraavat:

	Linja I	Linja II
Ilmastus:		
- kok.tilavuus, m ³	4,42	5,43
- vesisyvyys, m	1,5	1,5
- vaiheita, lukumäärä	3	3
- ilmastusmenetelmä:		
pohjailmastus, hienokuplailmastus		
Jälkiselkeytyks, m ²	1,5	1,5

2.2 Koeajojen suoritustapa

Koeajot suoritettiin 01.06.....12.10.1990 välisenä aikana WISAFORST OY AB:n Pietarsaaren sellutehtaalla, joka tuottaa pääasiassa valkaistua sulfaattisellua sekä voimapaperia.

Tehtaan esiselkeytetty ja neutraloitu jätevesi pumpattiin tehtaan puhdistamolle johtavasta kanavasta pilot-laitteistolle, missä suoritettiin virtaaman mittaus ja jako linjoille I ja II.

Koeajot suoritettiin kahdessa eri kuormitustilanteessa. Kummassakin koeajossa linjaan II syötettiin typpeä urealiuksena. Linja I oli vertailulinjana, johon ei syötetty typpeä. Fosforia ei lisätty kumpaankaan linjaan, koska sitä tiedettiin olevan jätevedessä riittävästi. Koeajojen päätyttyä suoritettiin 2 viikkoa kestävä ylijäämälietteen aerobinen stabilointikoe.

Koeajossa 1 pyrittiin tilavuuskuormaan $L_v = 0,60 \text{ kg BHK}_7/(\text{m}^3 \text{ d})$ kummallakin linjalla. Koeajo kesti noin yhden kuukauden.

Koeajossa 2 pyrittiin 1,5-kertaiseen kuormaan koeajo 1:een verrattuna eli tilavuuskuormaan $L_v = 0,90 \text{ kg BHK}_7/(\text{m}^3 \text{ d})$.

Tämä koeajo kesti kaksi viikkoa.

Todelliset kuormat tutkimuksen aikana poikkeavat hieman tavoitearvoista kummassakin koeajossa.

Koelaitoksen toimintaa valvottiin paikanpäällä ja suoritettiin mittauksia viitenä päivänä viikossa. Koontanäytteet otettiin automaattisella näytteenottimella kolme kertaa viikossa, ja ne säilytettiin jääkaapissa ja analysoitiin tehtaan laboratoriossa standardimenetelmien mukaan.

Ylijäämälietteen aerobisessa stabilointikokeessa pyrittiin selvittämään, kuinka paljon aktiivilietteestä voidaan aerobisesti hajoittaa ja kuinka paljon siitä liukenee ravinteita, typpeä ja fosforia, biomassan hajotessa. Koeajojen loputtua linjan II ilmastusta jatkettiin 11 vrk:n ajan. Kahden vuorokauden välein mitattiin kiintoaine, liukoinen fosfori ja typpi sekä lämpötila ja happipitoisuus.

2.3 Koeajo 1

Toimintaolosuhteet ja tulokset

Toimintaolosuhteet ja puhdistustulokset on esitetty taulukoissa 1 ja 2 sekä liitteessä 2.

Taulukko 1. Koeajo 1:n toimintaolosuhteet

		Linja I	Linja II
Virtaama	(m ³ /d)	8,88	10,8
Ilmastustilavuus	(m ³)	4,42	5,34
- hydr.viipymä *)	(h)	11,9	11,9
Lietepitoisuus, MLSS	(g/l)	3,06	3,91
F/M-suhde	(kg BHK/kgxd)	0,17	0,14
Tilavuuskuorma	(kg BHK/m ³ xd)	0,53	0,54
Lieteikä	(d)	15,8	16,4
Urean lisäys (mg N/l)		-	6,9

*) = perustuu tulevaan virtaamaan

Ravinteita, typpeä ja fosforia, tulevassa vedessä oli biologiseen kuormaan verrattuna niin, että suhde BHK₇ : N : P oli 100 : 1,54 : 0,48. Tämä vesi johdettiin laitoksen linjaan I.

Linjan II jäteveteen lisättiin typpeä 6,9 mg/l, jolloin BHK₇ : N = 100 : 4,13. Taulukosta 2 nähdään, että typenlisäyksen ansiosta puhdistustulokset ovat parantuneet kaikkien muiden parametrien suhteen lukuunottamatta typpeä. Erikoisesti puhdistustulos on noussut COD:n, fosforin ja AOX:n suhteen. Typen alhainen reduktio johtuu tarpeettoman suuresta typenlisäyksestä.

Taulukko 2. Koeajo 1:n puhdistustulokset.

		Tuleva jätevesi	Lähtevä jätevesi		Reduktio-%, puhdistusteho	
				Linja I	Linja II	
BHK ₇	(mg/l)	266	18	9	93	97
COD _{cr}	(mg/l)	1016	563	452	45	56
N _{tot}	(mg/l)	4,09	2,23	3,48	45	15
P _{tot}	(mg/l)	1,27	0,68	0,33	47	74
P _{liuk.}	(mg/l)	-	0,68	0,15	-	-
AOX	(mg/l)	24,70	18,8	14,7	24	40
Kiintoaine	(mg/l)	42	10	7	6	83
Lieteindeksi (ml/g)		-	187	131	-	-
Lämpötila (°C)		40,2	30,3	30,3	-	-

Linjalle I johdettiin tehtaan puhdistuslaitokselle tuleva neutraloitu jätevesi, johon linjalle II lisättiin ureaa.

Typen lisäys paransi lietteen laskeutumisominaisuuksia. Lietteindeksi, taulukko 2, on linjalla II oli huomattavasti pienempi kuin linjalla I.

Ylijäämalietteen typpi- ja fosforipitoisuuksista on yhteenveto taulukossa 3. Typeä käytettäessä ylijäämalietteen sekä typpi- että fosforipitoisuudet olivat korkeammat, mikä selittää korkeamman fosforireduktion linjalla II.

Taulukko 3. Ylijäämälietteen kuiva-aineen typpi- ja fosforipitoisuudet

	Fosfori	Typpi
Linja I	0,54 % P	6,7 % N
Linja II	0,78 % P	7,2 % N

Linjalla I syntyi ylijäämälietettä jätevesilitraa kohden 86 g ja linjalla II vastaavasti 111 g/l. Suurempi lietteen tuotto linjalla II tehostaa fosforin poistoa. Ylijäämälietteen tuottokertoimista suhteessa poistettuun COD:hen ja BOD:hen on yhteenveto taulukossa 134.

Taulukko 4. Ylijäämälietteen tuottokertoimet (Y)

	Linja I	Linja II
Y (kg/kg COD)	0,22	0,20
Y (kg/kg BHK ₇)	0,40	0,43

Typen ja fosforin tarpeesta suhteessa poistettuun COD:hen ja BHK:hen on yhteenveto taulukossa 5. Typpitaselaskelma osoittaa, että linjalla I liete sitoi ilmakehän typpeä 3,1 g/(kg MLSSxd). Taulukosta käy selville, että fosforia on poistunut linjalla II 1,67 kg/(t COD_{poist}) ja linjalla I vain 1,30 kg/(t COD_{poist}).

Taulukko 5. Fosforin ja typen poisto kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen poiston suhteen.

	Linja I	Linja II
P _{tot/Δ} COD (%)	1,30	1,67
P _{tot/Δ} BHK ₇ (%)	2,38	3,66
N _{tot/Δ} COD (%)	1,45	1,33
Korvaava typpi ilmasta (gN/kg MLSSxd)	3,1	-

2.4 Koeajo 2

Toimintaolosuhteet ja tulokset

Toimintaolosuhteet ja puhdistustulokset on esitetty taulukoissa 6 ja 7 sekä liitteessä 3.

Taulukko 6. Koeajo 2:n toimintaolosuhteet

		Linja I	Linja II
Virtaama	(m ³ /d)	14,80	17,68
Ilmastustilavuus	(m ³)	4,42	5,34
-hydr.viipymä *)	(h)	7,2	7,2
Lietepitoisuus	(g/l)	2,61	3,62
F/M-suhde	(kg BHK ₇ /kgxd)	0,29	0,21
Tilavuuskuorma	(kg BHK ₇ /m ₃ xd)	0,77	0,76
Lieteikä	(d)	9,5	10,7
Urean lisäys	(mg N/l)	-	5,2

*) = perustuu tulevaan virtaamaan

Ravinteita, typpeä ja fosforia, oli tulevassa jätevedessä suhteessa BHK :N:P = 100: 1,79 : 0,41. Linjaan II lisättiin typpeä ureana 5,2 mg/l, jolloin BHK :N = 100 : 4,07. Taulukosta 7 nähdään, että typenlisäyksen ansiosta puhdistustulokset⁷ ovat parantuneet kaikkien muiden parametrien suhteen lukuunottamatta typpeä. Erikoisesti puhdistustulos on noussut COD:n, fosforin ja AOX:n suhteen. Molemmilla linjoilla on lähtevän veden typpipitoisuudet käytännöllisesti katsoen yhtäsuuret, mikä osoittaa, että typen lisäys linjaan II on ollut sopiva.

Koeajojen aikana otettiin kolme kertaa näytteet typen analysointia varten. Näytteistä analysoitiin N_{tot}, NH₄-N, NO₂-N ja NO₃-N. Tulosten mukaan tulevassa jätevedessä orgaanisen typen osuus on yli 90 %. Tästä on 40...50 % sellaisessa muodossa, että se ei hajoa aktiivilieteprosessissa eikä sitä näinollen voida poistaa myöskään nitrifikaatiidenitrifikaatioprosessilla. Edelleen tulosten mukaan typen lisäys, joka ylittää prosessin tarvitseman typpimäärän, näkyy lähtevässä vedessä nitriittinä. Lähtevässä vedessä ei ole ammoniakkia eikä nitraattia, mikä osoittaa, että ylimääräinen urea ei ole nitrifioitunut nitraatiksi asti.

Taulukko 7. Koeajo 2:n puhdistustulokset

		Tuleva jätevesi	Lähtevä jätevesi		Reduktio-%, puhdistusteho	
			Linja I	Linja II	Linja I	Linja II
BHK ₇	(mg/l)	229	31	11	86	95
COD _{cr}	(mg/l)	849	559	467	34	45
N _{tot}	(mg/l)	4,11	2,61	67	36	35
P _{tot}	(mg/l)	0,93	0,81	0,36	13	61
P _{liuk.}	(m g/l)	-	0,55	0,17	-	-
AOX	(mg/l)	21,3	16,1	14,1	24	34
Kiintoaine	(mg/l)	32	22	10	31	69
Lieteindeksi	(ml/g)	-	199	104	-	-
Lämpötila	(°C)	40,2	33,2	33,2	-	-

Linjalle I johdettiin tehtaan puhdistuslaitokselle tuleva neutraloitu jätevesi, johon linjalle II lisättiin ureaa.

Typen lisäys on myös parantanut lietteen laskeutumisominaisuuksia. Lieteindeksi on linjalla II ollut huomattavasti pienempi. Ylijäämälietteen typpi- ja fosforipitoisuuksista on yhteenveto taulukossa 8.

Taulukko 8. Ylijäämälietteen kuiva-aineen typpi- ja fosforipitoisuudet

Linja I	0,55 % P	7,9 % N
Linja II	0,44 % N	7,7 % N

Linjalla I on syntynyt ylijäämälietettä jätevesilitraa kohden 61 g ja linjalla II vastaavasti 89 g/l. Suurempi lietteen tuotto linjalla II tehostaa fosforin poistoa. Ylijäämälietteen tuottokertoimista suhteessa poistettuun COD:hen ja BOD:hen on yhteenveto taulukossa 9.

Taulukko 9. Ylijäämälietteen tuottokertoimet (Y)

	Linja I	Linja II
Y (kg/kg COD)	0,21	0,23
Y (kg/kg BHK ₇)	0,31	0,41

Typen ja fosforin tarpeesta suhteessa poistettuun COD:hen ja BHK:hen on yhteenveto taulukossa 10. Typpitaseesta tehty laskelma osoittaa, että linjalla I liete on sitonut ilmakehän typpeä 3,7 g/(kg MLSS_{xd}). Edelleen taulukosta käy selville, että fosforia on poistunut linjalla II 1,49 kg/(t COD_{poist.}) ja linjalla I vain 0,40 kg /t COD_{poist.}).

Taulukko 10. Fosforin ja typen poisto kemiallisen ja biologisen hapenkulutuksen poiston suhteen

	Linja I	Linja II
P _{tot/Δ} COD(%)	0,40	1,49
P _{tot/Δ} BHK(%)	0,60	2,61
N _{tot/Δ} COD(%)	1,64	1,74
N-ilmasta (gN/kg MLSS _{xd})	3,7	-

2.5 Ylijäämälietteen aerobinen stabilointikoe

Varsinaisen koeajon loputtua jatkettiin linjan II ilmastusta 11 vuorokautta. Joka toinen vuorokausi otettiin näytteet ilmastusaltaasta lietepitoisuuden, liukoisen fosforin ja liukoisen typen määrittystä varten.

Tulokset on esitetty taulukossa 11. Yhdentoista vuorokauden aikana VSS:stä on hajonnut noin 15 %.

Ravinteita liukeni takaisin veteen hajoitettua lietetonnin kohden seuraavasti:

- fosforia : 2,5 kg/t VSS
- typpeä : 40 kg/t VSS

Em. määrät ovat huomattavasti pienemmät kuin VSS:n sisältämät typpi- ja fosforipitoisuudet edellyttäisivät.

Taulukko 11. Lietteen stabilointi

Pvm	MLSS mg/l	liuk-P mg/l	liuk-N mg/l	T C	happi mg/l
1.10.	5231	1,19	-	-	-
3.10.	5059	1,59	5,21	28	7,2
5.10.	4673	2,27	18,4	26	7,7
8.10.	-	2,64	29,7	24	7,8
10.10.	4447	3,16	29,4	23	8,0
12.10.	4420	-	-	23	8,2

3 JOHTOPÄÄTÖKSET

Vaikka jätevesi sisälsi niukasti typpeä, toimi aktiivilieteprosessi suhteellisen hyvin, kun lieteikä oli pitkä, noin 16 vuorokautta.

Urealisäys jäteveten paransi tuloksia huomattavasti, erikoisesti COD:n, AOX:n ja fosforin poiston suhteen.

Jos sellutehtaan jätevedessä ei ole tarpeeksi käyttökelpoista typpeä, mikrobit kykenevät sitomaan ilmakehän typpeä, liite 4. Tällöinkin laitos toimii hyvin, varsinkin biologisen hapenkulutuksen reduktio on hyvä.

Lieteiän noustessa noin 11 vuorokaudesta (F/M-suhde 0,14) noin 16 vuorokauteen (F/M-suhde 0,21) puhdistustulokset paranivat myös fosforin poiston suhteen. Tällöin suuremmasta COD-reduktiosta johtuen ylijäämälietettä syntyi jätevesikuutiometriä kohden enemmän, jolloin fosforia sitoutui lietteeseen enemmän, liite 5. Yleisen käsityksen mukaan lieteiän pidentäminen vähentää ylijäämälietteen määrää ja näin tapahtuukin käsiteltäessä helposti hajoavia orgaanisia yhdisteitä. Sellutehtaan jätevedet sisältävät runsaasti hitaasti hajoavia yhdisteitä. Lieteiän piteneminen edistää COD:n hajoamista, jolloin biomassaa syntyy enemmän, kuin mitä sitä hajoaa pitkästä lieteiästä johtuen.

Urealisäyksen ansiosta lietteen laskeutumisominaisuudet paranevat huomattavasti. Tällöin ilmastusaltaassa voidaan pitää korkeampi lietepitoisuus ja jälkiselkeytys toimii paremmin. Puusta peräisin oleva typpi on pääosaltaan orgaanista typpeä (yli 90%), josta aktiivilieteprosessi voi hajottaa ja käyttää hyväkseen 50...60 %, loppuosa menee prosessin läpi orgaanisessa muodossa, jota ei voida poistaa myöskään nitrifikaatiodenitrifikaatio-menetelmällä. Jos lähtevässä vedessä on merkittävä NH₄- ja NO_x-pitoisuuksia, typpeä on syötetty prosessin tarpeeseen nähden liian paljon.

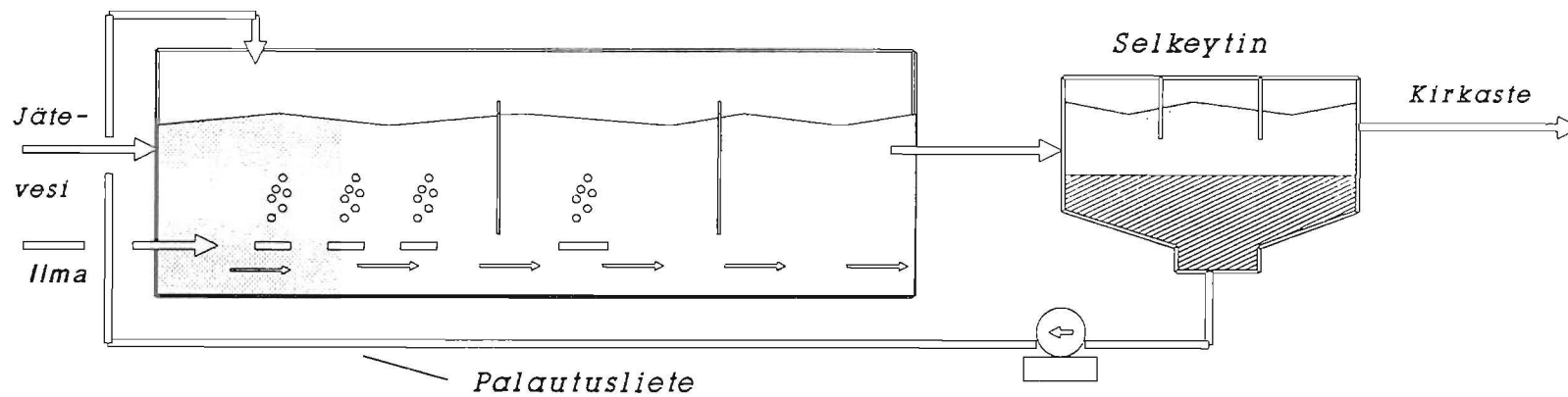
Ylimääräinen ammoniakki saattaa hapettua prosessissa vain nitriitiksi. Ko. tyyppisistä jätevesistä voidaan poistaa typpeä aktiivilieteprosessilla noin 40 %. BHK₇ ei anna oikeaa kuvaa sellutehtaan jätevesien biologisessa puhdistuksessa hajoavasta orgaanisen aineen määrästä. Aktiivilieteprosessin mitoitus hapen- ja ravinteiden tarpeen sekä lietteen tuoton osalta tulisi perustua COD-reduktioon BHK₇-asemasta.

KIRJALLISUUS

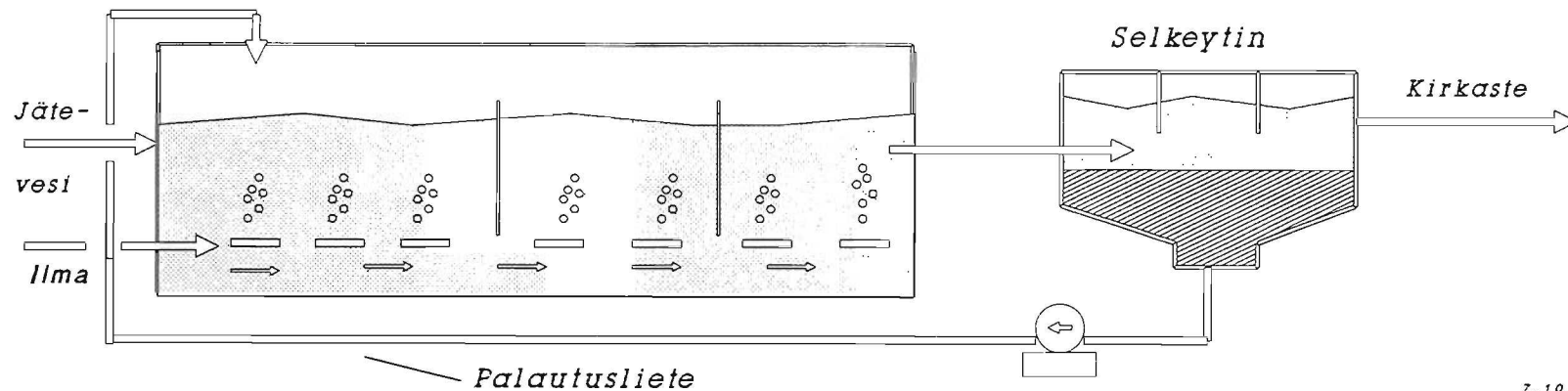
1. Jerzy J, Ganczarczyk, 'Activated Sludge Process, Theory and Practice'. Marcel Dekker, Inc. New York, 1983
2. Petr Grau, 'Criteria of Nutrient Balanced Operatio of Activated Sludge Process'. The 3rd IAW-PRC Symposium on Forest Industry Wastewaters 1990, Tampere.

LIITE 1. KOELAITTEISTO, JOLLA TUTKITTIN UREA-LISÄYKSEN VAIKUTUS PUHDISTUSTULOKSIIN

Linja 1. Ajotapa "ilman urea-lisäystä"

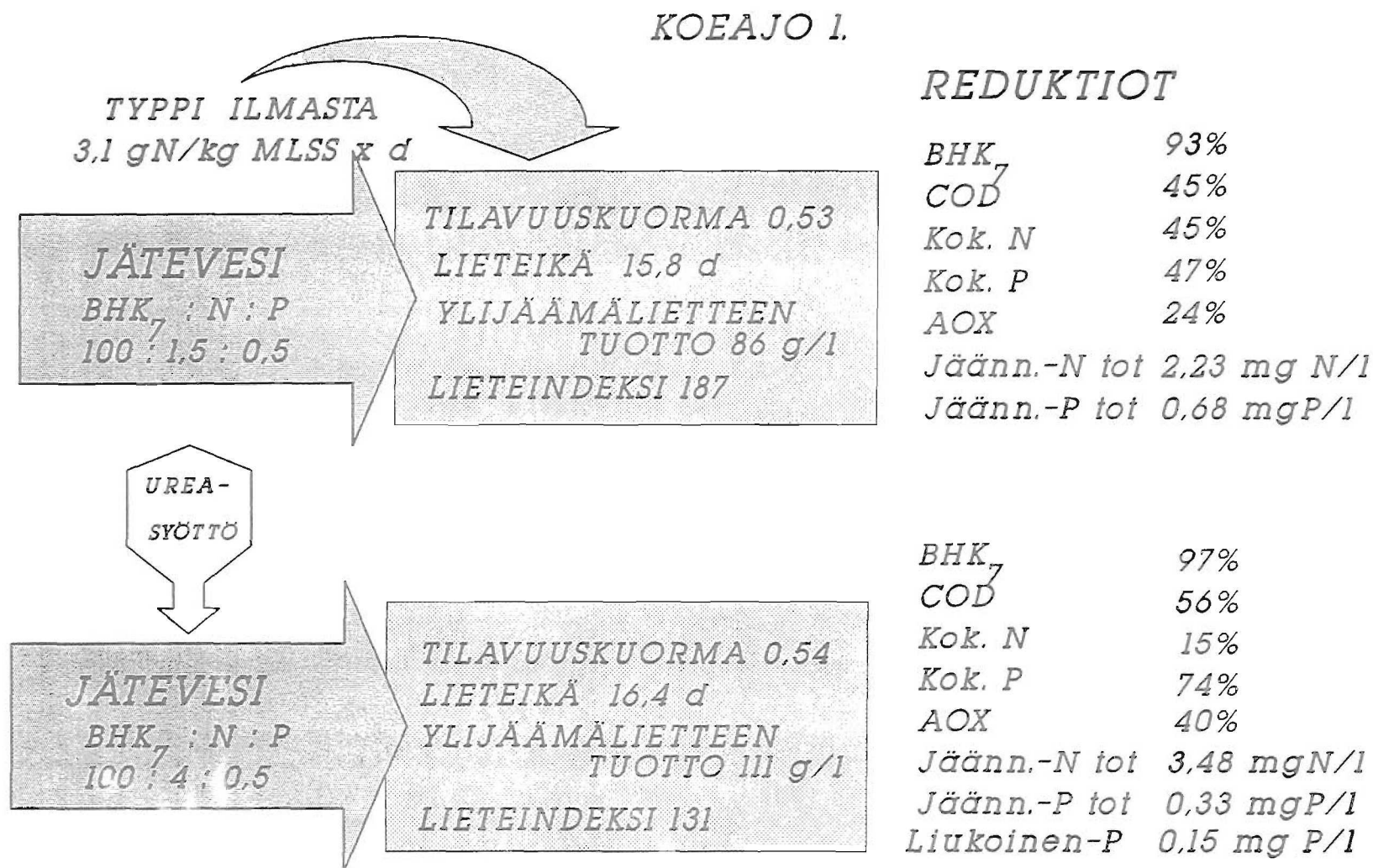


Linja 2. Ajotapa "urea-lisäyksellä"

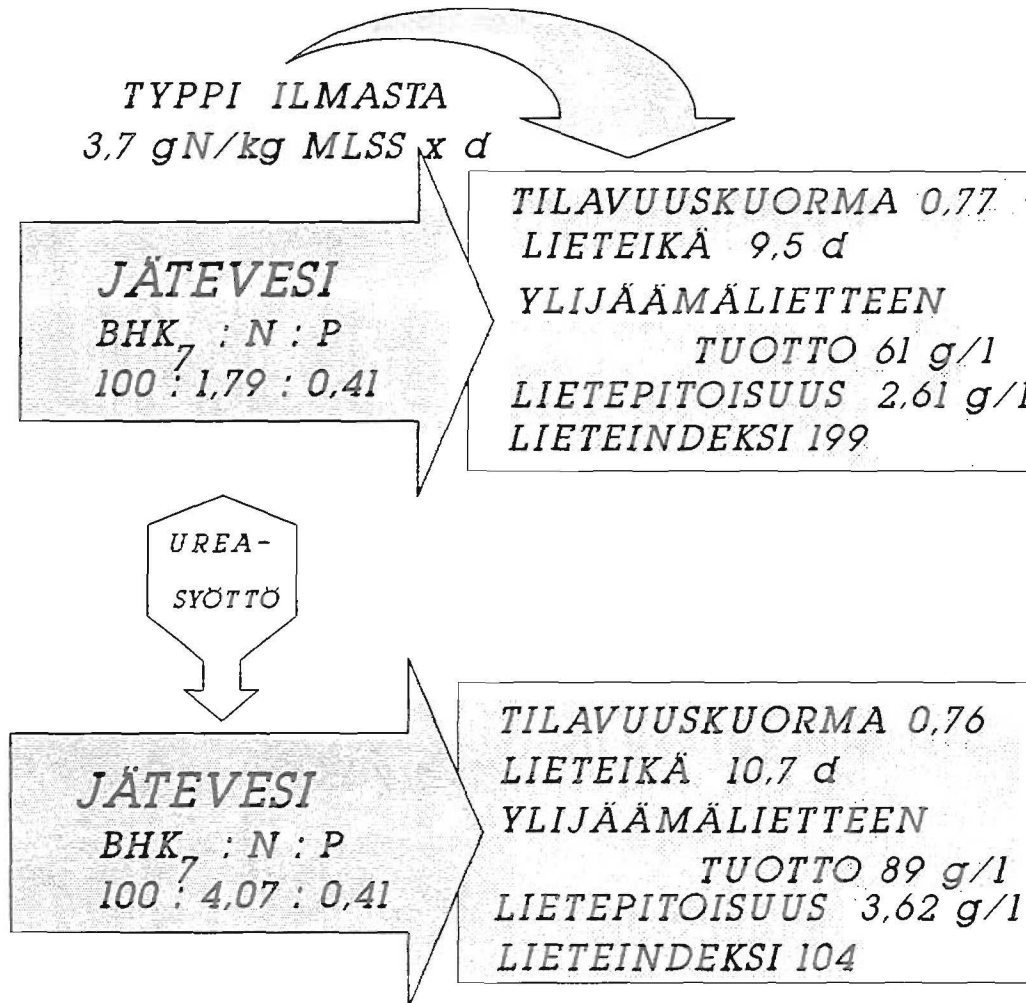


7.10.-92

LIITE 2. UREASYÖTÖN VAIKUTUS PUHDISTUSTULOKSIIN, KOEAJO 1



LIITE 3. UREASYÖTYÖN VAIKUTUS PUHDISTUSTULOKSIIN, KOEAJO 2

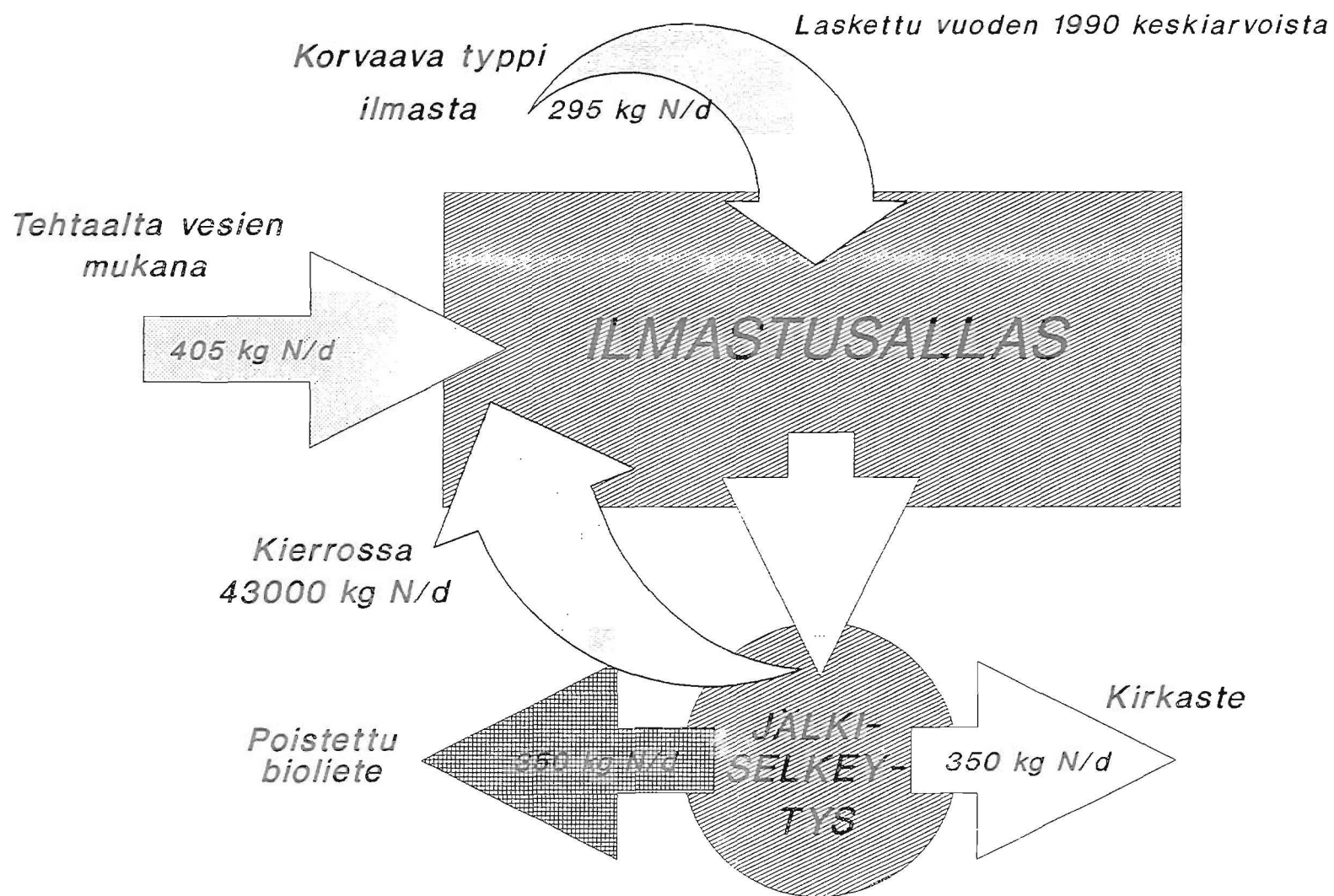


REDUKTIOT

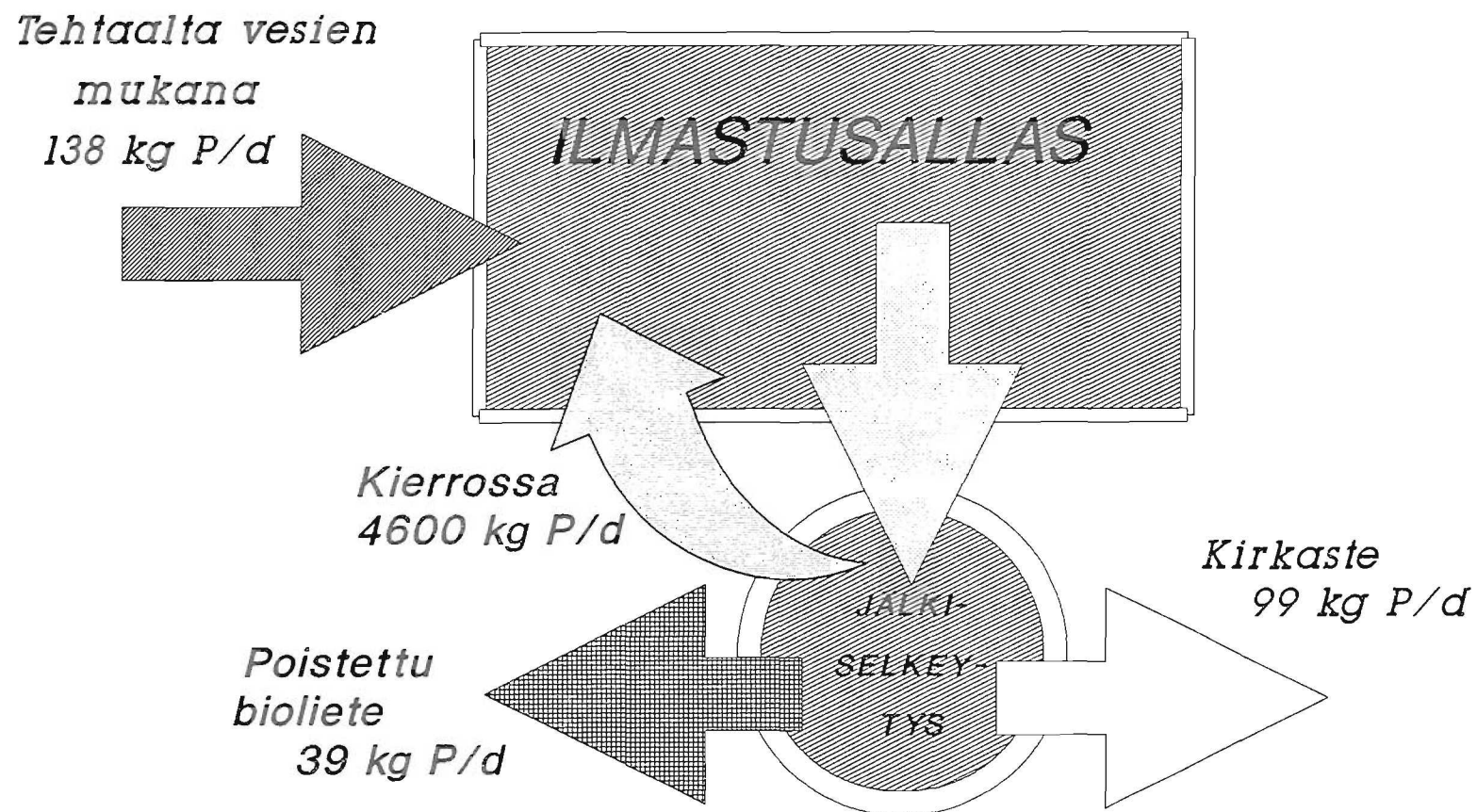
BHK ₇	86%
COD	34%
Kok. N	36%
Kok. P	13%
AOX	24%
Jäänn.-N tot	2,61 mg N/l
Jäänn.-P tot	0,81 mgP/l
Liukoinen-P	0,53 mg P/l

BHK ₇	95%
COD	45%
Kok. N	35%
Kok. P	61%
AOX	34%
Jäänn.-N tot	3,60 mgN/l
Jäänn.-P tot	0,36 mgP/l
Liukoinen-P	0,17 mg P/l

LIITE 4. TYPPI TASE AKTIIVILIETELAITOKSELLA



LIITE 5. FOSFORITASE AKTIIVILIETELAITOKSELTA, LASKETTU V. 1990 KESKILARVOJEN PERUSTEELLA



VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA - sarja A

41. Siuntionjokineuvottelukunta: Siuntionjoen vesistön käytön ja suojelun yleissuunnitelma. Helsinki 1989.
42. Vilhunen, Oili: Hankoa ympäröivän merialueen tila vuosina 1976 - 1986. Helsinki 1989.
43. Vantaanjoen vesistön vesiensuojelun toimenpideohjelma. Helsinki 1990.
44. Jeltsch, Ulrich: Saastuneiden maa-alueiden kunnostus. Helsinki 1990.
45. Ahtiainen, Marketta: Avohakkuun ja metsäojituksen vaikutukset purovesien laatuun. Helsinki 1990.
46. Heikkilä, Raimo: Vaasan läänin uhanalaiset suokasvit. Helsinki 1990.
47. Korkka-Niemi, Kirsti: Tutkimus kaivovesien happamoitumisesta Suomessa. Helsinki 1990.
48. Kauppi, Lea; Sandman, Olavi; Knuuttila, Seppo; Eskonen, Kristiina; Liehu, Anita; Luokkanen, Sinikka & Niemi, Maarit: Maankäytön merkitys vesien käytölle haitallisten sinileväkukintojen esiintymisessä. Helsinki 1990.
49. Heikkinen, Kaisa & Visuri, Anna: Orgaanisten aineiden merkityksestä ja pidättymisestä virtaavan veden ekosysteemissä.
Heikkinen, Kaisa & Visuri, Anna: Turvetuotannon typpikuormituksen vaikutuksista virtaavissa vesissä. Helsinki 1990.
50. Pitkänen, Heikki; Kangas, Pentti; Sarkkula, Juha; Lepistö, Liisa; Hällfors, Guy & Kauppila, Pirkko: Veden laatu ja rehevyys Itäisellä Suomenlahdella. Raportti vuosien 1987 - 88 tutkimuksista. Helsinki 1990.
51. Hirvi, Juha-Pekka (toim.): Suomenlahden öljyvahinko 1987. Helsinki 1990.
52. Levinen, Riitta: Puhdistamolietteen viljelykäytön edellytykset. Helsinki 1990.
53. Niemi, Reino A: Makrofytyt vesien tilan seurannassa. Helsinki 1990.
54. Lammassaari, Veikko: Uitto ja sen vesistövaikutukset. Helsinki 1990.
55. Kainuun vesi- ja ympäristöpiirin toiminnan suuntaviivat 1990-luvun alkupuoliskolla. Helsinki 1990.
56. Perälä, Jaakko & Reuna, Marja: Lumen vesiarvojen alueellinen vaihtelu Suomessa. Helsinki 1990.
57. Haja-asutuksen vedenhankinnan kehittäminen. Helsinki 1990.
58. Puustinen, Jukka: Typen merkitys rannikkovesien rehevöitymisessä. Helsinki 1990.
59. Oulun vesi- ja ympäristöpiiri: Pohjois-Pohjanmaan vedet ja ympäristö 1990-luvulla. Helsinki 1990.
60. Saviranta, Leena & Katko, Tapio (toim.): Kansainvälinen vesihuollon vuosikymmen 1981 - 1990 Suomessa. Helsinki 1990.
61. Katko, Tapio (ed.): The international drinking water and sanitation decade 1981 - 1990 in Finland. Helsinki 1990.
62. YV-projekti: Kokemuksia osallistumisesta ja vaikutusten arvioinnista vesiensuojelun suunnittelussa. Helsinki 1990.
63. Antikainen, Sari; Smolander, Ulla & Järvinen, Olli: Näytteenottomenetelmän luotettavuus luonnonvesien raskasmetalliseurannassa. Helsinki 1990.
64. Saarela, Jouko: Kaivosjätteiden geoteknisistä ominaisuuksista ja ympäristövaikutuksista. Helsinki 1990.
65. Turun vesi- ja ympäristöpiiri: Vesien käyttö ja hoito 1990-luvulla Varsinais-Suomi ja Etelä-Satakunta. Helsinki 1990.
66. Mukherjee, Arun B: The use of chlorinated paraffins and their possible effects in the environment. Helsinki 1990.
67. Assmuth, Timo: Kaatopaikkojen ongelmajätteiden ympäristövaikutukset. Riskikaatopaikkatutkimuksen pääraportti. Helsinki 1990.
68. Porvoonjoen kuormitusselvitystyöryhmä; Lehtonen, Eija & Penttilä, Sirpa (toim.): Porvoonjoen kuormitusselvitys. Helsinki 1991.
69. Mikkelin vesi- ja ympäristöpiiri: Mikkelin läänin vesien hoito 1990-luvulla. Helsinki 1991.
70. Louekari, Kimmo; Saarikoski, Heli & Joki-Kokko, Eeva: Kadmium ympäristössä. Helsinki 1991.
71. Kokkolan vesi- ja ympäristöpiiri: Keski-Pohjanmaan vedet ja ympäristö. Helsinki 1991.
72. Freindling, Alexander & Heitto, Lauri: Primary production of inland waters. Helsinki 1991.
73. Pennanen, Jussi: Toutain Kokemäenjoen keskiosan ja Loimijoen järjestelyn vaikutusalueella. Helsinki 1991.

74. Hildén, Mikael; Hakaste, Tapio; Korhonen, Pekka & Rahikainen, Eljas: Kokemäenjoen keskiosan ja Loimijoen kalatalouden intressianalyysi. Helsinki 1991.
75. Ihme, Raimo; Heikkinen, Kaisa & Lakso, Esko: Pintavalutus turvetuotantoalueiden valumavesien puhdistuksessa. Helsinki 1991.
76. Pasanen, Jaana: Öljyisen maan ja jätteen mikrobiologinen puhdistus. Helsinki 1991.
77. Ihme, Raimo; Isotalo, Lauri; Heikkinen Kaisa & Lakso, Esko: Turvesuodatus turvetuotantoalueiden valumavesien puhdistuksessa.
Ihme, Raimo; Heikkinen Kaisa & Lakso, Esko: Laskeutusaltaiden toimivuuden parantaminen turvetuotantoalueiden valumavesien käsittelyssä.
Ihme, Raimo; Heikkinen Kaisa & Lakso, Esko: Turvetuotantoalueiden kuormituksen pidättäminen sarkaojiin. Helsinki 1991.
78. Rantala, Aulis (toim.): Vesistöjen kalkitus happamien sulfaattimaiden vaikutusalueella. Helsinki 1991.
79. Kiiminkijoen vesiensuojelusuunnittelun työryhmä; Hynninen, Pekka (toim.): Kiiminkijoen vesiensuojelusuunnitelma. Helsinki 1991.
80. Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiiri: Keski-Suomen kehittyvät vesivarat. Helsinki 1991.
81. Haapala, Kirsti & Eurén, Maija: Luonnonvesien ja jätevesien kiintoainemäärityksen ongelmista. Helsinki 1991.
82. Laine, Anne & Heikkinen, Kaisa: Turvetuotannon kalastovaikutukset. Helsinki 1991.
83. Vesihuoltolaitokset 31.12.1988 ja 31.12.1989. Helsinki 1992.
84. Sandman, Olavi; Turkia, Jaana & Huttunen, Pertti: Paleolimnologinen tutkimus metsäojituksen ja -lannoituksen vesistövaikutuksista Juupajoen Kalliojärvässä. Helsinki 1992.
85. Helsingin vesi- ja ympäristöpiiri: Uudenmaan ja Etelä-Hämeen vedet. Helsinki 1991.
86. Roila, Tuija: Pienvesien happamoitumisen seuranta vuosina 1979 - 1989.
Roos, Jaana: Puskurikapasiteetin muutokset eräissä pienjärvissä vuosien 1937 - 48 ja 1988 välillä.. Helsinki 1992.
87. Ollikainen, Minna: Karjalan Pyhäjärven tila 1980-luvulla sedimentin piilevien ilmentämänä. Helsinki 1992.
88. Lepistö, Liisa: Planktonlevien aiheuttamat haitat. Helsinki 1992.
89. Rantakangas, Jorma: Perkauksen aiheuttaman kiintoainevirtaaman ennakointi. Helsinki 1992.
90. Kaijalainen, Erkki (toim.): Sonkajärven reitin vesien käytön yleissuunnitelma. Helsinki 1992.
91. Salo, Simo: The fate of chemicals spilled on water. A literature review of physical and chemical processes. Helsinki 1992.
92. Mäkirinta, Urho & Tolonen, Pasi: Vaalan Järvikylän järvien kasvillisuus järvien tilan kuvaajana. Helsinki 1992.
93. Mäkirinta, Urho: Muutoksia Alavetelin Isojärven kasvillisuudessa 1973 - 1981. Helsinki 1992.
94. Nakari, Tarja: Porvoon edustan merialueen meriveden vaikutuksista sumpputettujen ja luonnonkalojen elintoimintoihin. Helsinki 1992.
95. Torpström, Heikki & Lappalainen, Matti: Järvien biomanipulaation perusteita ja käytännön mahdollisuuksia. Helsinki 1992.
96. Salonen, Seija; Frisk, Tom; Kärmeniemi, Tellervo; Niemi, Jorma; Pitkänen, Heikki; Silvo, Kimmo & Vuoristo, Heidi: Fosfori ja typpi vesien rehevöittäjinä – vaikutusten arviointi. Helsinki 1992.
97. Assmuth, Timo; Strandberg, Tapio; Joutti, Anneli & Kalevi, Kirsti: Kemiallisesti saastuneiden maa-alueiden tutkimusmenetelmät. Helsinki 1992.
98. Kivimäki, Anna-Liisa: Tekopohjavesilaitokset Suomessa. Helsinki 1992.
99. Tanninen, Risto: Arvot ja asenteet Pyhäjoen vesiensuojelusuunnittelussa. Helsinki 1992.
100. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitin vene- ja retkisatamasuunnitelma. Helsinki 1992.
101. Eloheimo, Karri: Veneily ja sen ympäristövaikutukset. Helsinki 1992.
102. Sytyke 16. Sannholm, Gun & Söderström, Mirja: Entsyymikäsittelyn merkitys sulfaattimassan valkaisussa. Helsinki 1992.
103. Sytyke 9. Raitio, Laura: Siistausprosessin ympäristökuormitus. Helsinki 1992.
104. Sytyke 17. Jantunen, Esko: Jätevesipäästötön paperitehdas. Helsinki 1992.
105. Sytyke 10. Lehtinen, K.-J. & Tana: Effects in mesocosms exposed to effluents from bleached hardwood kraft pulp mill. Helsinki 1992.

106. Hudd, Richard; Toivonen, Anna-Liisa & Wistbacka Ralf: Malax å fiskeriutredning. Helsinki 1992.
107. Rontu, Mika: Pohjaveden alkalointi kalkkikivisuodatuksella. Helsinki 1992.
108. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitti - Kansallisvesi. Helsinki 1992.
109. Sytyke 11. Junttila, Vesa: Sellutehtaan ympäristökuormitusten pienentäminen ja hallinta uudella tehdaslayoutilla. Helsinki 1992.
110. Sytyke 20. Kara, Mikko: Natrium- ja rikkitasen säätömahdollisuuksia suomalaisessa sellutehtaassa. Helsinki 1992.
111. Kauppi, Marja: Repoveden alueen vesistöjen perusselvitys. Helsinki 1992.
112. Lindholm, Tapio (toim.): Sukkessiotutkimusten tuloksia Suomen ja SNTL:n luonnonsuojelualueilta. Helsinki 1992.
113. Sytyke 2. Hatakka, Annele; Valo, Marjatta & Lankinen, Pauliina: Puunjalostusteollisuuden jätevesien käsittely valkolahosienillä ja niiden entsyymeillä. Helsinki 1992.
114. Sytyke 19. Krogerus, Mårten & Hynninen, Pertti: Sellu- ja paperiteollisuuden päästöjen käsittelyvaihtoehdot ja kustannukset. Helsinki 1992.
115. Hyvärinen, Pekka; Salojärvi, Kalervo; Pushkin, Sergei & Ahonen, Mikko: Kalojen vaellus Oulujärvestä Oulujokeen. Helsinki 1992.
116. Ettala, Matti & Koskela, Juhani: Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely aktiivihiihluodatuksella ja aktiivilietemenetelmällä. Helsinki 1992.
117. Sytyke 6. Myrén, Bertel: Suomen metsäteollisuuden tila vuonna 1995. Helsinki 1992.
118. Lyly, Olavi: Torjunta-aineiden käytön kannattavuus ja ympäristöhaittojen vähentäminen. Helsinki 1992.
119. Sytyke 21. Laxén, Torolf: Organosolvkeitot. Helsinki 1992.
120. Sytyke 4. Pere, J; Thun, R; Alén, R; Kyllönen, H & Viikari, L: Metsäteollisuuden jäteliitteet. Helsinki 1992.
121. Vesihuoltolaitokset 31.12.1990. Helsinki 1992.
122. Sytyke 14. Siitonen, Heikki; Wartiovaara, Jyrki & Kasanen, Pirkko: Sellu- ja paperitehdas-integraatin ympäristönsuojelutoimien hyötyjen ja haittojen arviointi - casetutkimus. Helsinki 1992.
123. Sytyke 22. Malinen, Raimo: Skenaarioanalyysi massan valmistuksen kehitysvaihtoehdoista. Helsinki 1992.
124. Sytyke 22A. Vasara, Petri: Skenaarioiden tuottaminen ja analyysi massanvalmistukselle Suomessa 1995 - 2010. Helsinki 1992.
125. Törrtö, Heli; Kaakinen, Eero & Alasaarela, Erkki: Ympäristövaikutusten arviointi aluehallinnossa - esimerkkinä Oulun lääni. Helsinki 1992.
126. Ekholm, Matti: Suomen vesistöalueet. Helsinki 1992.
127. Aura, Erkki; Puustinen, Markku; Virtanen, Seija; Mikkola, Hannu; Luoma, Tarmo & Peltomaa, Rauno: Salaojitusmenetelmien vertailu Zaitsevon kentäkokeessa. Helsinki 1992.

ISBN 951-47-6883-3
ISSN 0786-9592